



Universidade de Aveiro
Ano 2009

Departamento de Ambiente e Ordenamento

**Bruno Luis
Oliveira Nunes**

**Quantificação de Emissões de Mercúrio provenientes
de Fontes Naturais**



**Bruno Luis
Oliveira Nunes**

**Quantificação de Emissões de Mercúrio provenientes
de Fontes Naturais**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Doutora Oxana Tchepel, Investigadora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e da Doutora Teresa Nunes, Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

O júri

Presidente

Professora Doutora Ana Isabel Couto Neto da Silva Miranda
Professora Associada da Universidade de Aveiro

Doutora Oxana Anatolievna Tchepel
Investigadora Auxiliar da Universidade de Aveiro

Professora Doutora Teresa Filomena Vieira Nunes
Professora Associada da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Francisco Manuel Freire Cardoso Ferreira
Professor Auxiliar da Universidade Nova de Lisboa

Agradecimentos

Às orientadoras Doutora Teresa Nunes e Doutora Oxana Tchepel, quero expressar o meu agradecimento, pela disponibilidade e apoio científico prestados.

Aos meus amigos Renato e Patrícia e à minha namorada Elza por todo o apoio e ajuda.

Aos meus pais por tudo o que me ofereceram

...muito obrigado

Palavras-chave

Fluxos de mercúrio, Emissões atmosféricas, Fontes naturais

Resumo

O mercúrio (Hg) pode ser emitido para a atmosfera por fontes antropogénicas e naturais, sendo as últimas indicadas como umas das maiores contribuidoras deste para o saldo atmosférico.

Os principais objectivos do presente trabalho consistem na implementação de uma metodologia para quantificação das emissões de mercúrio provenientes de fontes naturais (solo, água e vegetação) e aplicação desta a um caso de estudo com a finalidade de obter um inventário anual e avaliar a distribuição espacial e temporal das emissões.

A metodologia utilizada permite calcular as emissões de mercúrio por fontes naturais em função de dados meteorológicos, temperaturas da água e do solo e concentrações de mercúrio existentes no solo e na água.

Os fluxos de mercúrio provenientes de fontes naturais foram calculados para a área do distrito de Aveiro tendo sido analisadas a sua distribuição temporal e espacial bem como a contribuição das fontes naturais para o saldo atmosférico.

Os resultados apresentam uma significativa diferença entre os valores obtidos para o compartimento aquático e os restantes, sendo que os valores obtidos para a coluna de água são mais elevados devido aos elevados níveis de mercúrio que existem nesta. Os fluxos de mercúrio provenientes da água para a atmosfera variam de 21.37 a 58.33 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, já os fluxos provenientes do solo com vegetação, solo nu e vegetação, variam de 1.17 a 1.23 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 0.15 a 1.71 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e 0.60 a 3.83 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ respectivamente. Temporalmente, à excepção das emissões provenientes da água, os fluxos são mais elevados no período de Abril a Outubro. No distrito de Aveiro a vegetação e a água são os compartimentos ambientais que mais contribuem para os fluxos totais de mercúrio para a atmosfera. A contribuição total das fontes naturais no distrito de Aveiro foi estimada em 106.34 kg no ano de 2006.

Keywords

Mercury Fluxes, Atmospheric emissions, Natural sources

Abstract

Mercury can be emitted into the atmosphere from both anthropogenic and natural sources, being the latter as one of the largest contributors to the atmospheric balance.

The main objectives of this paper are the implementation of a methodology to quantify mercury emissions from natural sources (soil, water and vegetation) and its application to a case study in order to obtain an annual inventory and evaluate the spatial and temporal distribution of emissions.

The used methodology calculates mercury emissions from natural sources according to meteorological data, water and soil temperatures and concentration of mercury in the soil and water.

Mercury emissions from natural sources were calculated for the area of the district of Aveiro. Their temporal and spacial distribution as well the contribution of natural sources for the Hg atmospheric balance was also analyzed.

The results show a significant difference between the obtained values for the aquatic compartment and the others. The obtained results for the water column demonstrate higher values due to the high levels of mercury present in water. The mercury fluxes obtained from water to atmosphere vary between 21.37 to 58.33 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ and the fluxes from the ground vegetation, bare soil and vegetation vary from 1.17 to 1.23 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 0.15 to 1.71 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ and 0.60 to 3.83 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ respectively. Temporally, with the exception of emissions from water, fluxes are higher from April to October. In the Aveiro district, vegetation and water are the ones that most contribute to the total emissions of mercury into the atmosphere. The total contribution of natural sources in the Aveiro district was estimated at 106.34 kg in 2006.



Índice

1	Introdução.....	1
2	Mercúrio no ambiente.....	3
2.1	Propriedades físico-químicas e ciclo biogeoquímico	3
2.2	Mercúrio na água, sedimentos e solo	6
2.3	Mercúrio atmosférico.....	13
2.3.1	Fontes de emissão de mercúrio.....	14
2.3.2	Transformações do mercúrio na atmosfera	20
2.3.3	Transporte e Deposição	23
3	Metodologia para quantificação das emissões de mercúrio por fontes naturais..	26
3.1	Fluxo de mercúrio água/atmosfera.....	26
3.2	Fluxos de mercúrio solo/atmosfera	28
3.2.1	Solo descoberto	28
3.2.2	Solo sob a vegetação.....	28
3.3	Fluxos de mercúrio vegetação/atmosfera.....	30
4	Aplicação da metodologia de quantificação de mercúrio ao distrito de Aveiro ...	40
4.1	Caracterização do local de estudo.....	40
4.1.1	Níveis de contaminação.....	42
4.1.2	Dados de entrada para cálculo de emissões.....	44
5	Resultados e discussão	53
5.1	Variação temporal dos fluxos de mercúrio	53
5.1.1	Fluxos de mercúrio água/atmosfera.....	53
5.1.2	Fluxos de mercúrio solo descoberto/atmosfera	54
5.1.3	Fluxos mercúrio solo sob vegetação/atmosfera.....	55
5.1.4	Fluxos de mercúrio vegetação/atmosfera	56
5.2	Variação espacial dos fluxos de mercúrio	58
5.3	Emissões totais no distrito de Aveiro	59
6	Conclusões.....	61
	Bibliografia.....	64



Índice figuras

Figura 2.1 – Transformações comuns do mercúrio na atmosfera (Adaptado: Poissant <i>et al.</i> , 2002).....	3
Figura 2.2 – Ciclo global do mercúrio (Fonte: Mercury and the Environment).	5
Figura 2.3 – Ciclo do mercúrio no sistema aquático (Fonte: Park <i>et al.</i> , 2008).....	7
Figura 2.4 – Ciclo do mercúrio nos sedimentos (Fonte: Poissant <i>et al.</i> , 2002).....	10
Figura 2.5 – Gráfico de variação temporal de emissões antropogénicas de mercúrio em Portugal.....	19
Figura 2.6 – Contribuição relativa do transporte transfronteiriço e fontes nacionais para a deposição antropogénica de mercúrio nos países Europeus e Asiáticos em 2007 (Fonte: EMEP, 2009).	23
Figura 2.7 – Deposição total anual de mercúrio na Europa e Ásia para o ano de 2007 (Fonte: EMEP, 2009).....	25
Figura 4.1 – Localização geográfica do distrito de Aveiro.	40
Figura 4.2 – Mapas do tipo de solo no distrito de Aveiro (A) e suas especificações (B) (Adaptado: Atlas do Ambiente).....	41
Figura 4.3 – Mapa do uso solo do distrito de Aveiro (Adaptado: Painho & Caetano, 2006).	41
Figura 4.4 – Tratamento estatístico dos valores de humidade relativa.....	44
Figura 4.5 – Tratamento estatístico dos valores de radiação solar.	45
Figura 4.6 – Tratamento estatístico dos valores de temperatura do ar.	45
Figura 4.7 – Tratamento estatístico dos valores de velocidade do vento.	46
Figura 4.8 – Precipitação total mensal.	46
Figura 4.9 – Tratamento estatístico dos valores de temperatura do solo.....	47
Figura 4.10 – Tratamento estatístico de valores de temperatura da água.....	48
Figura 4.11 – Concentrações de mercúrio total dissolvido em vários pontos de amostragem na ria de Aveiro (Adaptado: Coelho <i>et al.</i> , 2005).....	50
Figura 4.12 - Concentrações médias de Hg ⁰ na ria de Aveiro.....	51
Figura 5.1 – Fluxos médios mensais de mercúrio da água no distrito de Aveiro para a atmosfera.	54



Figura 5.2 – Fluxos médios mensais de mercúrio provenientes do solo descoberto no distrito de Aveiro.	55
Figura 5.3 – Fluxos médios mensais de mercúrio provenientes do solo sob a vegetação no distrito de Aveiro.	56
Figura 5.4 – Fluxos médios mensais de mercúrio provenientes da vegetação no distrito de Aveiro.	57
Figura 5.5 – Distribuição espacial das emissões totais de mercúrio no distrito de Aveiro no ano de 2006 ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$).	58
Figura 5.6 – Contribuição mensal dos vários compartimentos para os fluxos totais de mercúrio no distrito de Aveiro.	59
Figura 5.7 – Distribuição espacial das emissões antropogénicas de mercúrio em Portugal no ano de 2007 (Fonte: Meteorological Synthesizing Centre – East).	60



Índice tabelas

Tabela 2.1 – Propriedades do mercúrio e compostos de mercúrio (Fonte: Wen, 2006).....	4
Tabela 2.2 – Concentrações de MT e MGD em sistemas aquáticos reportados na bibliografia.	9
Tabela 2.3 – Concentrações de Hg nos sedimentos reportadas na bibliografia.....	11
Tabela 2.4 – Concentrações totais de Hg ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) nos solos reportadas na literatura.	12
Tabela 2.5 – Fluxos de mercúrio do solo e vegetação reportados na bibliografia ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$).	17
Tabela 2.6 – Principais fontes de emissão de mercúrio para a atmosfera (Adaptado: Mason, 2008).	17
Tabela 2.7 – Tendências das emissões de mercúrio na Europa ($\text{ton}\cdot\text{ano}^{-1}$) (Adaptado: Pirrone <i>et al.</i> , 2008).	19
Tabela 2.8 – Emissões totais de mercúrio por fonte à escala global (Adaptado: Pirrone <i>et al.</i> , 2008).	20
Tabela 2.9 – Reacções do mercúrio na atmosfera na fase gasosa.	21
Tabela 2.10 – Reacções do mercúrio na atmosfera na fase aquosa.	22
Tabela 3.1 – Valores de h_c e R_i para as diferentes categorias (Xu <i>et al.</i> , 1999).	34
Tabela 4.1 – Valores de Hg encontrados para os vários sectores ambientais na zona de Aveiro (Adaptado: Pereira <i>et al.</i> , 2009).	43
Tabela 4.2 - Concentrações de mercúrio consoante o tipo de solo (Geochemical Atlas of Europe).	49
Tabela 4.3 – Valores mensais de Índice de Área Foliar.	52
Tabela 5.1 – Fluxos totais mensais e total anual de mercúrio para a atmosfera no distrito de Aveiro (kg).	59



Nomenclatura

Símbolo	Designação	Unidades
c_p	Calor específico do ar	$\text{MJ} \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{kg}^{-1}$
C_s	Concentração de Hg^0 na superfície do solo	$\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$
C_w	Concentração de Hg^0 na água	$\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$
D	Difusividade do Hg^0 na água	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
d	Altura de deslocamento do plano zero	m
D_0	Deficite de pressão de vapor do ar	kPa
d_r	Distância relativa inversa Terra-Sol	(-)
e_a	Pressão de vapor actual	kPa
E_c	Transpiração do coberto vegetal	$\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$
e^o	Pressão de vapor de saturação	kPa
F_c	Fluxo de Hg^0 vegetação/atmosfera	$\text{ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
F_s	Fluxo de Hg^0 solo descoberto/atmosfera	$\text{ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
F_{sc}	Fluxo de Hg^0 solo sob vegetação/atmosfera	$\text{ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
F_w	Fluxo mercúrio água/atmosfera	$\text{ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
G	Fluxo de calor do solo	$\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
G_{sc}	Constante solar	$\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$
h_c	Altura da vegetação	m
Hr	Humidade relativa	%
J	Dia juliano	(-)
k	Constante de von Karman	-
K_w	Coeficiente de transferência de massa	$\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$
LAI	Índice de Área Foliar (do inglês Leaf Área Index)	$\text{m}^{-2} \cdot \text{m}^{-2}$
L_m	Longitude do local de medição	Graus
L_z	Longitude do centro do fuso horário local	Graus
p	Pressão atmosférica	kPa
P	Precipitação acima do coberto	mm
R	Radiação solar	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$
R_a	Radiação no topo da atmosfera	$\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
r_{ac}	Resistência aerodinâmica do coberto	$\text{s} \cdot \text{m}^{-1}$
r_c	Resistência do coberto	$\text{s} \cdot \text{m}^{-1}$
R_{Gc}	Radiação que atinge o solo sob o coberto	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$



R_i	Resistência estomática global mínima	$s \cdot m^{-1}$
R_n	Saldo de radiação	$MJ \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$
R_{nl}	Saldo de radiação de comprimento de onda longo	$MJ \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$
R_{ns}	Saldo de radiação de comprimento de onda curto	$MJ \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$
R_s	Radiação solar comprimento de onda curto	$MJ \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$
R_s/R_{so}	Radiação relativa de comprimento de onda curto	(-)
R_{so}	Radiação calculada para céu limpo	$MJ \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$
S_c	Correcção sazonal da hora solar	h
$Sc_w(CO_2)$	Número de Schmidt para CO_2	-
$Sc_w(Hg^0)$	Número de Schmidt para o Hg^0	-
t	Hora padrão no ponto médio do período	h
t_I	Duração do período de cálculo	h
T_a	Temperatura da água	$^{\circ}C$
T_{hr}	Temperatura do ar	$^{\circ}C$
T_{max}	Temperatura máxima do ar	$^{\circ}C$
T_{min}	Temperatura mínima do ar	$^{\circ}C$
T_s	Temperatura do solo	K
U	Velocidade do vento a 10 metros	$m \cdot s^{-1}$
W_{fr}	Teor de água na vegetação	-
W_r	Intercepção de pluviosidade	mm
W_r^{max}	Capacidade de posse de água do coberto	mm
Z	Atura de referência	m
z^*	Elevação acima do nível do mar	m
Z_{oh}	Comprimento de rugosidade para a transferência de calor e vapor de água	m
Z_{om}	Comprimento de rugosidade para o momento de transferência	m
α	Albedo	(-)
γ	Constante psicrométrica	$kPa_a \cdot ^{\circ}C^{-1}$
Δ	Inclinação da curva da pressão de saturação de vapor a uma temperatura T	$kPa \cdot ^{\circ}C^{-1}$
δ	Fracção de vegetação	-
δ^*	Declinação solar	rad
λ	Calor latente de vaporização	$MJ \cdot kg^{-1}$
ν	Viscosidade cinética da água	$cm^2 \cdot s^{-1}$
ρ	Densidade média do ar a pressão constante	$kg \cdot m^{-3}$



σ	Constante de Stefan-Boltzman.	$\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
ω	Ângulo horário solar do pondo médio do período horário	rad
ω_1	Ângulo horário solar no início do período	rad
ω_2	Ângulo horário solar no fim do período de tempo	rad
φ	Latitude	rad
$[Hg]$	Concentração mercúrio no solo	$\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$



1 Introdução

Os poluentes atmosféricos e as consequências para os humanos e para o ambiente que destes podem advir são nos tempos que correm um assunto de extrema importância. O mercúrio (Hg) é um dos poluentes que se deve ter em consideração devido a ser um elemento bioacumulável, persistente e tóxico mesmo em baixas concentrações sendo também muito móvel entre os vários compartimentos ambientais (Válega *et al.*, 2006). Os impactes negativos causados por este elemento foram primeiramente encontrados junto a fontes poluidoras, no entanto devido ao transporte a longa distância que este metal pode sofrer, foram encontrados níveis elevados de Hg em áreas remotas. O mercúrio é emitido para atmosfera por fontes naturais, como são exemplo a vegetação, água e solo e por fontes antropogénicas. À escala global estimou-se que as indústrias contribuem com cerca de 1660 a 2200 ton·ano⁻¹ de mercúrio para atmosfera (Pirrone *et al.*, 1996; Pacyna *et al.*, 2003, 2006b) enquanto as fontes naturais contribuem com mais de 60% para o balanço global atmosférico (Pirrone *et al.*, 1996; 2001), tendo sido estimadas em 4532 ton·ano⁻¹, sem considerar emissões por queima de biomassa (Mason, 2008). Estas últimas, numa escala global foram estimadas em cerca de 675 ton·ano⁻¹, contribuindo assim com cerca de 8% das emissões totais globais (Friedli *et al.*, 2008). As emissões relacionadas com as fontes naturais dependem essencialmente das concentrações de mercúrio existentes nos vários compartimentos ambientais, das condições meteorológicas e do tipo de ocupação do território.

Na atmosfera o mercúrio existe primeiramente nas formas inorgânicas, de mercúrio elementar (Hg⁰), mercúrio gasoso divalente (Hg²⁺) e mercúrio particulado (Hg_p), sendo que o primeiro é a forma predominante (> 97% (Poissant *et al.*, 2002)) e mais estável, levando a que seja transportado para longas distâncias. É do consenso científico geral que as concentrações de fundo de mercúrio a nível global variam entre 1.5 a 1.7 ng·m⁻³ no hemisfério norte e de 1.1 a 1.3 ng·m⁻³ no hemisfério sul (Lindberg *et al.*, 2007).

Nos humanos a inalação de Hg⁰ pode provocar efeitos adversos na saúde tais como efeitos neurológicos, renais, problemas respiratórios, efeitos cardiovasculares, gastrointestinais, hepáticos, na tiróide, imunológicos, a nível da pele e efeitos a nível da reprodução, sendo recomendado pela Organização Mundial de Saúde que o nível de exposições diárias a mercúrio atmosférico não exceda 1µg·m⁻³ (WHO).



De modo a que problemas de maior gravidade sejam evitados para o homem e para o ambiente, torna-se importante estimar as emissões naturais e antropogénicas deste poluente para a atmosfera assim como perceber todo o seu ciclo.

Em Portugal a quantificação de emissões de mercúrio é efectuada no âmbito da Convenção sobre Poluição Atmosférica Transfronteira a Longa Distância (CLRTAP), em que anualmente é elaborado um relatório pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA) onde são discriminadas as emissões deste metal, entre outros poluentes. De acordo com o último inventário nacional (Março, 2009), o total das emissões de Hg antropogénico em 2007 foi estimado em 2.8 ton em que a produção de energia, a combustão industrial e pequenas fontes de combustão são as principais fontes emissoras. As emissões de mercúrio por fontes naturais não se encontram quantificadas.

O presente trabalho tem como principais objectivos a implementação de uma metodologia de cálculo para quantificação das emissões de mercúrio provenientes de fontes naturais, tais como vegetação, água, solo sob vegetação e solo descoberto e aplicação desta a um caso de estudo, com a finalidade de obter um inventário anual e avaliar a distribuição espacial e temporal das emissões.

Para atingir os objectivos propostos foi efectuada uma pesquisa bibliográfica de modo a sistematizar informação relativa às metodologias existentes para o cálculo das emissões de mercúrio para a atmosfera. Posteriormente, foi efectuada uma compilação dos dados necessários ao cálculo e com recurso ao software Excel e Fortran, procedeu-se ao tratamento dos dados e aplicação da metodologia ao distrito de Aveiro, tendo este sido escolhido tendo em conta os estudos realizados para esta área, que demonstram a existência de áreas contaminadas por mercúrio.

No final do trabalho realizou-se uma análise à variação espacial e temporal dos fluxos de mercúrio provenientes de fontes naturais na área em estudo, assim como à sua importância relativamente à contribuição para o saldo total de emissões deste poluente.

Estruturalmente o presente trabalho, seguidamente à introdução, apresenta uma breve abordagem ao tema em estudo, no capítulo 2, sendo referidas as propriedades e ciclo do mercúrio nos vários compartimentos ambientais. No capítulo 3, é apresentada a metodologia de cálculo das emissões de mercúrio e seguidamente nos capítulos 4 e 5 é efectuada a caracterização do local de estudo e apresentação e discussão de resultados respectivamente. Finalmente no capítulo 6 são apresentadas as conclusões.



2 Mercúrio no ambiente

A investigação do comportamento do mercúrio no ambiente é um campo de particular preocupação devido à sua ampla distribuição nos diferentes compartimentos ambientais (Fitzgerald and Clarkson, 1991).

2.1 Propriedades físico-químicas e ciclo biogeoquímico

O mercúrio é um metal pesado que ocorre naturalmente no ambiente em várias formas: mercúrio metálico ou elementar, inorgânico e orgânico, podendo existir em três estados de oxidação: 0, +1, +2 (Poissant *et al.*, 2002). O Hg existe na atmosfera maioritariamente como mercúrio elementar gasoso com um estado de oxidação de 0 (Hg^0), podendo também ocorrer no estado de oxidação +2 tanto na forma gasosa como particulada. No que diz respeito ao estado de oxidação +1, este não se observa para este compartimento (Poissant *et al.*, 2002).

A Figura 2.1 mostra as transformações comuns do mercúrio na atmosfera, sendo envolvido em reacções com o radical OH e ozono.

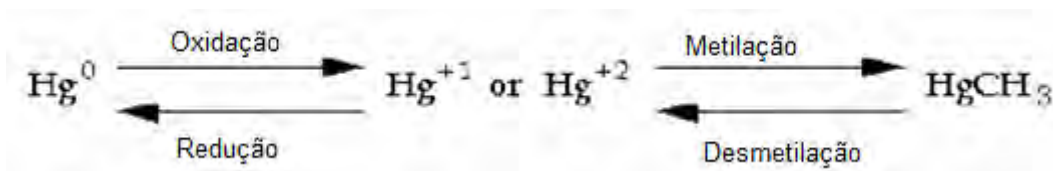


Figura 2.1 – Transformações comuns do mercúrio na atmosfera (Adaptado: Poissant *et al.*, 2002).

O mercúrio elementar ou metálico (Hg^0) é a forma mais volátil do mercúrio, existe na forma líquida à temperatura e pressão ambiente, tem uma baixa pressão de vapor (0,25 Pa a 25°C) (Hsi *et al.*, 1998), baixo ponto de fusão e baixa solubilidade em água (Tabela 2.1). Esta forma de mercúrio devido à sua estabilidade e mobilidade no ambiente liberta-se rapidamente do solo, água e dos cobertos vegetais; sendo transportado no ar e depositado novamente na superfície terrestre, demonstrando grande importância no ciclo do mercúrio.

**Tabela 2.1** – Propriedades do mercúrio e compostos de mercúrio (Fonte: Wen, 2006).

	Hg ⁰	HgCl ₂	HgS	HgO	(CH ₃) ₂ Hg
Ponto de fusão (°C)	-39	277	584	500	-
Ponto de ebulição (°C) a 1 atm	356	303	-	-	96 a 1atm
Solubilidade em água (g·L⁻¹)	49.4*10 ⁻⁶ (20°C)	66 (20°C)	2*10 ⁻²⁴ (25°C)	5.3*10 ⁻² (25°C)	2.95 (24°C)
Pressão de vapor (Pa)	0.180 (20°C)	8.99*10 ⁻³ (20°C)	-	9.2*10 ⁻¹² (25°C)	8.3*10 ³ (25°C)

Para além do já referido anteriormente, o Hg apresenta propriedades tais como, baixa resistividade eléctrica, elevada tensão superficial, elevada condutividade térmica, uma uniforme expansão de volume ao longo da gama líquida (Andrew & Nriagu, 1979) e facilidade em formar ligas com outros metais que o tornam útil para diversas indústrias.

Compostos de mercúrio

Os compostos inorgânicos de mercúrio formam-se a partir da reacção dos iões mercurioso (Hg⁺) e mercúrico (Hg²⁺) com compostos inorgânicos, apresentando-se normalmente como pó branco ou cristais, são instáveis e quando expostos à luz e ao calor rapidamente se convertem a mercúrio elementar. Podem referir-se como alguns compostos inorgânicos de mercúrio o sulfureto de mercúrio (HgS), o cloreto de mercúrio (HgCl₂), o nitrato de mercúrio (Hg(NO₃)₂) e o óxido de mercúrio (HgO). Alguns sais de Hg tal como o cloreto de mercúrio (HgCl₂), devido à sua volatilidade, evaporam para a atmosfera à temperatura e pressão ambiente, no entanto devido à sua alta solubilidade em água e reactividade química, rapidamente sofrem deposição (Wen, 2006).

Os compostos orgânicos de mercúrio formam-se através de ligações covalentes entre o carbono e o mercúrio (C-Hg), sendo por vezes também designados de organomercuriais. Esta ligação carbono-mercúrio é quimicamente estável, não sendo quebrada nem pela água, nem por ácidos ou bases fracos (Mayasa, 2001; Azevedo, 2003). Os compostos orgânicos de Hg dão lugar a um largo número de complexos, mas o metilmercúrio é de longe o composto mais tóxico no ambiente (Storelli *et al.*, 1998), acumulando-se facilmente na biota.



Ciclo do mercúrio

O ciclo do Hg envolve quatro compartimentos ambientais todos ligados entre si, sendo eles, o compartimento atmosférico, aquático, terrestre e biótico (Wiener *et al*, 2003). Este tem sido amplamente estudado e descrito, no entanto, o seu total entendimento ainda tem de ser refinado, uma vez que é extremamente complexo devido às várias contribuições que se tem de ter em conta. Devido às suas características químicas o Hg move-se através dos vários compartimentos ambientais mudando de forma e espécie durante este processo (U.S. EPA, 1997). Esta transição tem a contribuição do ciclo natural global do mercúrio, do ciclo global de mercúrio perturbado pelas actividades antropogénicas e das fontes regionais e locais (U.S. EPA, 1997). Na Figura 2.2 apresenta-se esquematicamente o ciclo global do mercúrio, estando representadas as fontes naturais e antropogénicas, assim como os processos a que este metal está sujeito, tais como o transporte, transformação e deposição.

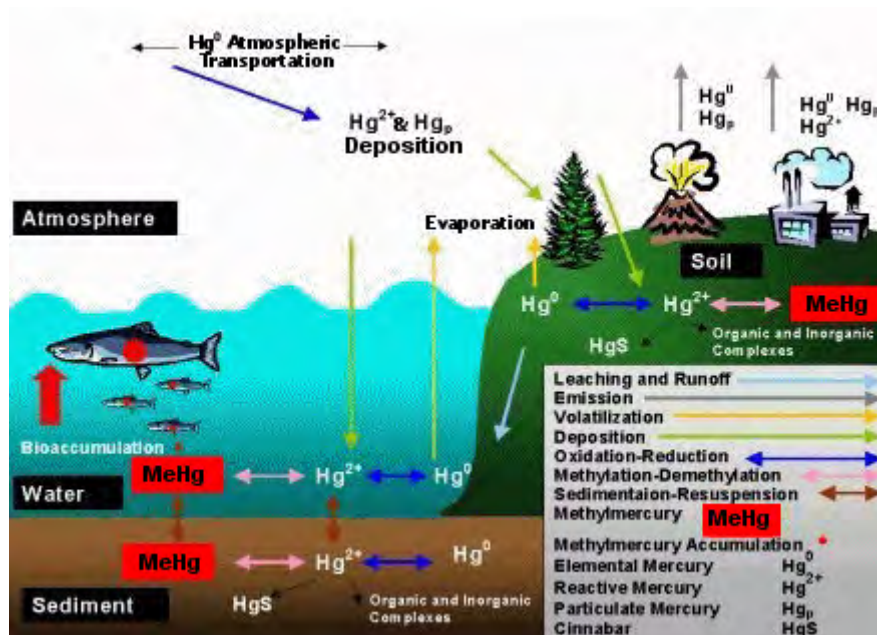


Figura 2.2 – Ciclo global do mercúrio (Fonte: Mercury and the Environment).

Como se pode verificar na Figura 2.2, o mercúrio é emitido a partir de uma variedade de fontes, dispersa-se no ar, é transportado e posteriormente depositado nos vários receptores ambientais. Pode-se dizer que os seguintes pontos descrevem sumariamente os principais factores que afectam o destino e o transporte do mercúrio na atmosfera (Working group on mercury, 2001):



- Formas, física e química do mercúrio no ar.

Estas afectam os mecanismos pelos quais o mercúrio é transferido para a superfície da Terra e finalmente influenciam o fluxo deposicional.

- Deposição húmida

A deposição húmida é o principal mecanismo de transferência de mercúrio e dos seus compostos da atmosfera para os receptores aquático e terrestre, embora a deposição seca de partículas possa também ser significativa.

- Transformações químicas e biológicas.

Uma vez nos ecossistemas aquáticos, o mercúrio pode existir nas formas dissolvida e/ou particulada e pode sofrer transformações químicas e biológicas que levam à formação do metilmercúrio.

- Contaminação dos sedimentos.

Os sedimentos contaminados no fundo das águas superficiais podem servir como um importante reservatório de mercúrio, estando ligados à reciclagem do mercúrio de volta para os meios aquático e atmosférico.

- Tempo de retenção no solo

O elevado tempo de retenção do mercúrio no solo faz com que este continue a ser libertado para águas superficiais e outros meios por longos períodos de tempo.

As espécies inorgânicas de mercúrio predominam na água, sedimentos, ar e solos (componente abiótica), por outro lado, as espécies orgânicas como o metilmercúrio, predominam na biota acumulando-se rapidamente nesta (Tavares, 1995).

As espécies reactivas de Hg devido à sua elevada reactividade e solubilidade em água depositam-se nas superfícies terrestre e aquática muito mais rapidamente, ocorrendo a deposição próxima da fonte emissora (Wen, 2006).

2.2 Mercúrio na água, sedimentos e solo

Para um total entendimento do ciclo global do mercúrio, é necessário conhecer os vários processos e transformações que este metal sofre nos vários compartimentos ambientais. Assim, seguidamente são expostos os processos a que o Hg está sujeito nos sedimentos,



água e solo. No que diz respeito ao mercúrio atmosférico, este assunto encontra-se explorado mais detalhadamente no ponto 2.3.

Água

O mercúrio é um dos contaminantes mais perigosos dos ambientes aquáticos, sendo amplamente considerado como a maior prioridade entre os poluentes ambientais no âmbito da Directiva Europeia Quadro da Água (Pereira *et al.*, 2009).

Nas águas naturais, o mercúrio existe como, mercúrio gasoso dissolvido (MGD, Hg^0), mercúrio reactivo dissolvido (MRD, Hg^{2+}) e ainda mercúrio orgânico, que ocorre maioritariamente na forma de metilmercúrio (MeHg , CH_3Hg^+) (Park *et al.*, 2008).

O MRD é removido da atmosfera para a água através da deposição seca e húmida. Uma vez no ecossistema aquático, este tem dois destinos: é adsorvido pelos sedimentos onde pode ser transformado em MeHg ou é reduzido a MGD. Este é volátil, sendo rapidamente emitido para atmosfera, ou convertendo-se novamente a MRD e potencialmente metilado, tornando-se biodisponível na cadeia alimentar (Park *et al.*, 2008).

Adicionalmente ao já referido, o MRD e o MeHg podem entrar nos ecossistemas aquáticos devido a cheias, ou por lixiviação de águas (U.S. EPA, 1997). Na Figura 2.3 pode-se observar o ciclo biogeoquímico do mercúrio no sistema aquático.

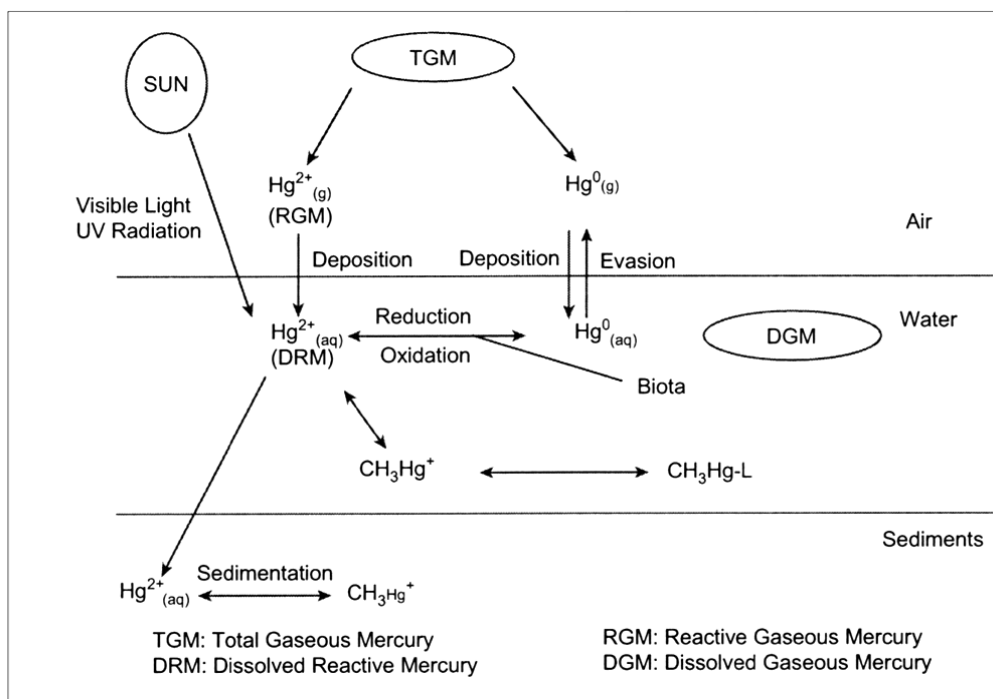


Figura 2.3 – Ciclo do mercúrio no sistema aquático (Fonte: Park *et al.*, 2008).



Estudos recentes tem demonstrado que o MGD é produzido na superfície das águas através da redução do Hg^{2+} , podendo este processo ser acelerado por parâmetros físico-químicos, tais como: intensidade da luz, temperatura da água, pH e matéria orgânica dissolvida (Park *et al.*, 2008). O MGD é composto principalmente por Hg^0 (O'Driscoll, 2003a, 2004) e está presente na água geralmente em concentrações de 10 a 30% do mercúrio total dissolvido. Apesar de não serem percentagens muito elevadas, as concentrações de Hg^0 existentes na água são importantes uma vez que esta forma, devido à sua volatilidade, é transferida para a atmosfera, sendo este o maior processo de remoção de mercúrio do corpo da água para a atmosfera (O'Driscoll, 2003b, 2007). O MGD pode ser formado através de uma variedade de processos bióticos e abióticos e novos estudos continuam a ser efectuados para clarificar os mecanismos e os factores que controlam a sua produção e distribuição (Ahn *et al.*, 2009; Fantozzi *et al.*, 2009; O'Driscoll, 2007).

A formação abiótica de Hg^0 aparece principalmente relacionada com as reacções de fotólise em águas naturais. Os mecanismos propostos incluem, reacções fotoquímicas envolvendo matéria orgânica dissolvida (MOD) e/ou ferro (Fe) ou manganês (Mn) (Nriagu, 1994; Amyot *et al.*, 1994; Zhang & Lindberg, 2001). Por outro lado, também pode ocorrer a oxidação do Hg^0 a Hg^{2+} levando a aumento deste elemento na coluna de água e provocando a acumulação na biota aquática (Garcia *et al.*, 2005).

O mercúrio introduzido nas águas naturais por deposição de partículas resultantes da circulação atmosférica ou proveniente de processos naturais é absorvido pelas partículas finas existentes na suspensão e, por outro lado, uma pequena e variável porção mantém-se em suspensão ou é solubilizada, pertencendo portanto à fracção dissolvida (Jakson, 1998). [Pode-se entender fracção dissolvida como a fracção que inclui todas as formas de um elemento que não ficam retidas num filtro de porosidade $0.45\mu\text{m}$ (Stordal *et al.*, 1996)].

Na forma dissolvida podem-se encontrar as formas inorgânicas solúveis do mercúrio (como são o caso o HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{OH})_2$, $\text{Hg}(\text{HS})_2$, Hg^0 , HgS_2^{2-} e HgCl_4^{2-}) complexadas com ligandos orgânicos e ainda compostos orgânicos de mercúrio (CH_3HgCl ; CH_3HgOH ; CH_3Hg). No que diz respeito à matéria particulada, podem-se encontrar precipitados de mercúrio (HgS), espécies de mercúrio resultantes da adsorção e co-precipitação de mercúrio (HgS , $\text{Hg}(\text{OH})_2$ e HgCl_2) (Ramalhosa, 2002).



Na água o Hg^{2+} ao sofrer metilação, dá origem ao MeHg. Esta espécie é lipossolúvel sendo absorvida muito facilmente pelas membranas biológicas em geral e pelo sistema digestivo de quase todas as espécies animais na cadeia alimentar (Lacerda & Malm, 2008).

Na Tabela 2.2 estão apresentados alguns valores de concentração de mercúrio total (MT) e MGD, medidos durante o período de Verão, reportados na bibliografia.

Tabela 2.2 – Concentrações de MT e MGD em sistemas aquáticos reportados na bibliografia.

Local	[MT] $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	[MGD] $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$	Referência
Lago Big Dam (Canada)	5.01	76	O'Driscoll <i>et al.</i> , 2003b
Reservatório Baiua (China)	30.5*	165*	Feng <i>et al.</i> , 2004
Rio Tahquamenon (U.S.A.)	-	25	Zhang & Lindberg, 2002
Baía Whitefish (U.S.A.)	1.7	29	Zhang & Lindberg, 2002
Lago Cane Creek (U.S.A)	<0.2	41	Dill <i>et al.</i> , 2006

*Média anual

Os valores apresentados na Tabela 2.2 dizem respeito a locais não contaminados por fontes antropogénicas à excepção dos obtidos por Feng *et al.*, 2004 que são relativos a uma zona que se encontra na proximidade de uma indústria química.

Sedimentos

Os sedimentos constituem um reservatório de mercúrio na Terra, fornecendo dados únicos acerca dos níveis de mercúrio existentes no passado e no presente permitindo por sua vez uma reconstrução temporal da deposição deste elemento nos sectores aquáticos (Poissant *et al.*, 2002).

Nos sedimentos a fracção particulada de mercúrio, uma vez depositada, está sujeita a um elevado número de reacções químicas e biológicas que levam à sua retenção ou à sua libertação para a água (Poissant *et al.*, 2002). Na Figura 2.4 encontram-se esquematizadas as principais reacções que envolvem o mercúrio nos sedimentos.

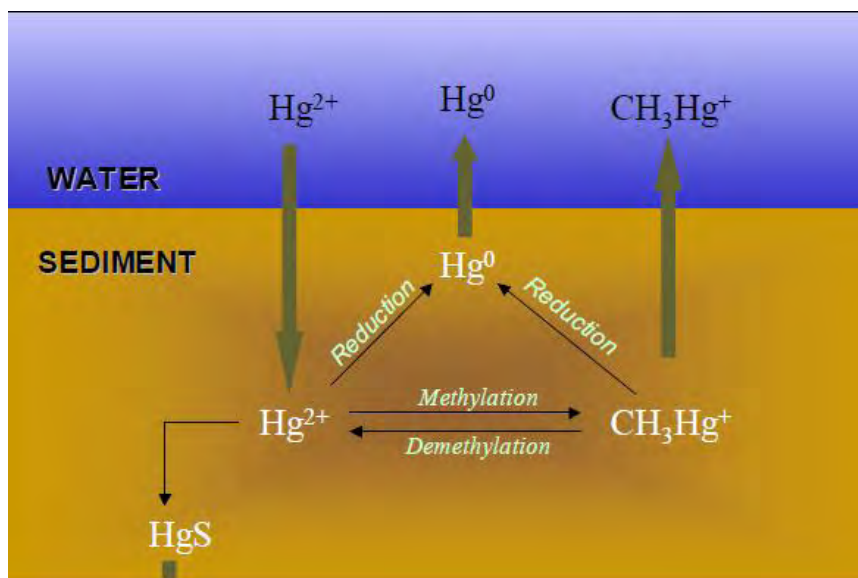


Figura 2.4 – Ciclo do mercúrio nos sedimentos (Fonte: Poissant *et al.*, 2002).

Na sua constituição, os sedimentos apresentam uma mistura complexa de materiais orgânicos e inorgânicos, considerando-se como principais as argilas, o quartzo, o feldspato e os carbonatos por vezes associados a hidróxidos de ferro e manganês e a matéria orgânica de origem marinha e terrestre (Lavrado, 2003).

A retenção e adsorção do mercúrio nos sedimentos são controladas por condições físico-químicas, como o pH e o potencial de redox, força iônica, a área superficial dos constituintes do sedimento e o teor em matéria orgânica (Schuster, 1991). Em ambientes sedimentares bastante redutores, pode-se encontrar o mercúrio na sua forma elementar, no entanto, com o aumento progressivo do potencial redox, o mercúrio oxida-se podendo ocorrer uma associação entre o ião Hg^{2+} e os sulfuretos, formando-se o sulfureto de mercúrio. Em condições óxicas ocorre a oxidação dos sulfuretos a sulfatos, podendo o ião Hg^{2+} associar-se a óxidos e hidróxidos de ferro e manganês (Ramalhosa, 2002). O Hg^{2+} incorporado nos sedimentos, por ação de substâncias húmicas e pela luz, pode ser reduzido a Hg^0 sendo libertado de volta para a água ou pode-se envolver nos ciclos de metilação e desmetilação através de processos microbiológicos (Poissant *et al.*, 2002).

Na Tabela 2.3 são apresentados alguns valores de concentrações de mercúrio nos sedimentos reportados na bibliografia.

**Tabela 2.3** – Concentrações de Hg nos sedimentos reportadas na bibliografia.

Local	[Hg] mg·kg ⁻¹	Referência
Rio Olt (Roménia)	5*	Bravo <i>et al.</i> , 2009
Zona costeira (Bélgica)	0.003-0.028	Leemarkers <i>et al.</i> , 2001
Zona Costeira (Sul Espanha)	0.110-0.410	Usero <i>et al.</i> , 2005
Baía de Biscaia	0.020-0.460	Stoichev <i>et al.</i> , 2004

*Valor médio

Os valores apresentados na Tabela 2.3 dizem respeito a zonas costeiras e à excepção dos resultados obtidos por Leemarkers *et al.*, 2001 todos dizem respeito a zonas contaminadas.

Solo

Os solos em si já contém níveis de mercúrio provenientes das formações geológicas subjacentes à sua formação, no entanto estes podem ser alterados devido a processos de deposição seca e húmida de mercúrio presente na atmosfera ou através da libertação directa para o solo por fontes antropogénicas (Schroeder & Munthe, 1998). Uma vez no solo, o Hg pode lá permanecer por longos períodos de tempo, mesmo depois das fontes serem removidas (Cachada *et al.*, 2008). As espécies de Hg²⁺ uma vez depositadas no solo, são sujeitas a uma variedade de reacções químicas e biológicas. Ocorrem reacções como a metilação de Hg²⁺, desmetilação de CH₃Hg⁺ e (CH₃)₂Hg e redução de Hg²⁺ a Hg⁰, sendo esta última reacção de maior importância no que diz respeito à transferência de Hg para a atmosfera (Gabriel & Williamson, 2004). A redução do Hg²⁺ a mercúrio elementar pode ser mediada por substâncias húmicas (Nriagu, 1979) e pela luz (Carpi & Lindberg, 1997). Este processo de redução acrescido da volatilização do Hg⁰ são dois importantes processos na superfície terrestre pois condicionam a carga de mercúrio que vai para as águas superficiais e para a atmosfera. Uma vez formado o Hg⁰, a sua migração no solo é largamente influenciada pela estrutura deste, absorção e temperatura do ar ambiente (Gabriel & Williamson, 2004). As condições do solo, como são exemplo a temperatura, o pH e a humidade, são tipicamente favoráveis à formação de compostos inorgânicos tais como HgCl, Hg(OH) e compostos inorgânicos complexados a aniões orgânicos (Schuster, 1991). O metilmercúrio pode ser formado através de vários processos biológicos que actuam sobre os compostos de Hg²⁺, estando presente na superfície do solo numa fracção de aproximadamente 1 a 3% do mercúrio total (U.S. EPA, 1997). Os restantes 97 a 99%



encontram-se presentes na forma de complexos de Hg^{2+} , existindo também uma pequena fracção de Hg^0 (Revis *et al.*, 1990).

As concentrações de mercúrio no solo podem variar fortemente consoante a proximidade a fontes emissoras e geologia local (Poissant *et al.*, 2002). A volatilização do Hg^0 a partir dos solos foi correlacionada com a concentração de Hg no solo (Gustin *et al.*, 1999), com a humidade no solo (Gustin & Lindberg, 2005), oxidantes atmosféricos (Gustin *et al.*, 2005) e com as condições meteorológicas (pressão, temperatura, velocidade do vento e radiação solar) (Ariya *et al.*, 2008). Na Tabela 2.4 são apresentados valores referenciados na bibliografia de concentrações de mercúrio em zonas urbanas e em solos sujeitos a alteração por agricultura e povoamento florestal.

Tabela 2.4 – Concentrações totais de Hg ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) nos solos reportadas na literatura.

Localização	Uso do solo	Média	Referência
Bélgica	Solo agrícola	0.24	Rodrigues <i>et al.</i> , 2006b
Ljubljana, Eslovénia	Solo urbano	0.41	Rodrigues <i>et al.</i> , 2006b
Turim, Itália	Solo urbano	0.48	Rodrigues <i>et al.</i> , 2006b
Sevilha, Espanha	Solo urbano	0.42	Rodrigues <i>et al.</i> , 2006b
Glasgow, Escócia	Solo urbano	1.6	Rodrigues <i>et al.</i> , 2006b
Upsala, Suécia	Solo urbano	0.35	Rodrigues <i>et al.</i> , 2006b
Suécia	Solo florestal	0.250	Hakanson <i>et al.</i> , 1990

No que diz respeito à variação das concentrações de Hg com o tipo de geologia é de referir que as rochas ígneas como o basalto e o gabro tem geralmente baixas concentrações de Hg (tipicamente $0.01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), contrariamente o granito apresenta valores um pouco mais elevados (média de $0.08 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Nos xistos podem encontrar-se valores de $0.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e nas rochas carbonatadas e arenitos valores de 0.04 e $0.03 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectivamente. (Geochemical Atlas of Europe).



2.3 Mercúrio atmosférico

O mercúrio entra na atmosfera através da emissão de fontes naturais e por fontes antropogénicas (Lavrado, 2003).

Na atmosfera estão presentes três espécies principais de mercúrio: elementar (Hg^0), gasoso divalente (Hg^{2+}) e particulado (Hg_p) (Wen, 2006).

Mercúrio elementar (Hg^0)

O Hg^0 é a espécie de mercúrio que predomina na atmosfera representando em média aproximadamente 90% do mercúrio total (Lin & Pehkonen, 1997) devido à sua baixa solubilidade em água e devido ao facto de ser pouco reactivo (Zhang-wei, *et al.*, 2006). Estima-se que esta forma de mercúrio possa permanecer na atmosfera desde 6 até 18 meses (UNEP, 2008). Este longo tempo de vida atmosférico permite que seja transportado para longas distâncias, sendo encontrado em toda a troposfera com concentrações relativamente homogéneas, sendo consequentemente depositado em áreas distantes da sua fonte de emissão. O mercúrio elementar está presente na atmosfera com concentrações de fundo de 1.5 a 1.7 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ no hemisfério norte e de 1.1 a 1.3 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ no hemisfério sul (Lindberg *et al.*, 2007).

Mercúrio gasoso divalente (Hg^{2+})

O mercúrio gasoso divalente pode ocorrer associado a partículas ou como um gás. Estas espécies são altamente solúveis em água (pelo menos 10^5 vezes mais que o Hg^0), sendo os processos de remoção e as taxas de deposição fortemente influenciados pela abundância de água na atmosfera (Lindberg and Stratton, 1998). Para além da elevada solubilidade, também a sua alta reactividade química, fazem com que estas espécies tenham um tempo de vida mais curto que o mercúrio gasoso elementar (de alguns dias a algumas semanas). Acredita-se que a maior parte do Hg^{2+} existe na forma de dicloreto de mercúrio (HgCl_2), no entanto, outras espécies divalentes são também possíveis (Munthe *et al.*, 2003). O Hg^{2+} constitui cerca de 1 a 3% do mercúrio gasoso total (MGT) na atmosfera (Lindberg & Stratton, 1998) sendo as suas concentrações atmosféricas susceptíveis de ser altamente variáveis, espacialmente e temporalmente. Estas encontram-se também relacionadas com as condições meteorológicas, fontes emissoras locais e alguns outros poluentes (Poissant *et al.*, 2005).



Mercúrio particulado (Hg_p)

O mercúrio particulado (Hg_p) encontra-se associado a partículas atmosféricas, tais como poeira, cristais de gelo, fuligem e aerossóis marinhos (Lu & Schroeder, 2004). Este pode ser formado por adsorção física das espécies de Hg^{2+} a partículas atmosféricas ou também pode ser emitido directamente para a atmosfera a partir de fontes naturais e antropogénicas, sendo no entanto, grande parte de origem antropogénica (Xiao *et al.*, 1991). As concentrações de fundo de Hg_p constituem uma fracção muito pequena (<1%) do MGT na atmosfera (Working group on mercury, 2001) à excepção das zonas industrializadas em que se podem encontrar percentagens de Hg_p na ordem dos 40% do MGT (Lamborg *et al.*, 1994). O transporte de mercúrio na fase sólida é determinado essencialmente pelas propriedades das partículas transportadoras (EMEP, 2002). As características do aerossol, como o tamanho e a sua distribuição e as condições atmosféricas, são extremamente importantes no que diz respeito à velocidade de deposição das partículas (EMEP, 2002). O diâmetro aerodinâmico médio das partículas que contêm mercúrio estima-se em $0.61\mu m$ (EMEP, 2002). A solubilidade dos compostos particulados de mercúrio é uma propriedade importante no que diz respeito a transformações químicas do mercúrio nas nuvens (Ryaboshapko *et al.*, 2001).

2.3.1 Fontes de emissão de mercúrio

O mercúrio é um elemento que ocorre naturalmente sendo encontrado por todo o mundo. Existem muitas fontes naturais de mercúrio que contribuem para a existência de níveis ambientais de fundo desde antes do aparecimento dos humanos. Este metal está contido em minerais, como por exemplo no cinabre, que é extraído para a produção de mercúrio. As actividades humanas, principalmente a extracção e queima de carvão aumentaram a mobilização do mercúrio no ambiente aumentando as concentrações na atmosfera, solos, águas naturais e oceanos. Os oceanos e os solos são os maiores “reservatórios” ambientais de mercúrio. A quantificação das emissões de mercúrio para a atmosfera torna-se extremamente difícil devido ao facto de não se conseguir estimar quanto mercúrio é emitido de cada fonte, por sector e região geográfica.

Aqui os inventários representam uma importante ferramenta na quantificação das emissões de poluentes para a atmosfera. A inventariação das emissões atmosféricas passa pela identificação das fontes emissoras e sumidouros dos poluentes, assim como a quantificação



das suas emissões e remoções, respectivamente. Os inventários são uma peça chave para a eleição das políticas de qualidade do ar e das alterações climáticas e servem como base de averiguação do cumprimento de acordos a que cada país se submete.

2.3.1.1 Fontes naturais

As fontes naturais de mercúrio incluem: erupções vulcânicas, desgasificação da crosta terrestre, emissões a partir da vegetação, das superfícies aquáticas e solo, fogos florestais, fontes geotérmicas e re-emissão de mercúrio depositado (Wen, 2006). As contribuições variam no tempo e no espaço dependendo de vários factores, tais como: existência ou não de actividades vulcânicas ou geotérmicas, formações geológicas com alta concentração de mercúrio, processos de troca entre os compartimentos ambientais e re-emissão (Pirrone *et al.*, 2008).

Com uma abundância média de $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, o mercúrio é um elemento que ocorre naturalmente na crosta terrestre (Schroeder & Munthe, 1998) podendo-se também encontrar em baixas concentrações nas plantas, animais, água e no ar. Na Europa, os maiores depósitos naturais de mercúrio foram encontrados em Almadén (Espanha), Idria (Eslovénia) e Monte Amiata (Itália) (Schroeder & Munthe, 1998).

As emissões resultantes dos processos naturais (incluindo re-emissões) têm sido indicadas como as maiores contribuidoras (até 60% do total) de mercúrio para o saldo atmosférico global (Pirrone *et al.*, 1996, 2001). A re-emissão ocorre quando o mercúrio que foi depositado nas superfícies, volta a entrar de novo na atmosfera, sendo muito difícil ou quase impossível distinguir entre as componentes antropogénicas e naturais da re-emissão (UNEP, 2008). Sem considerar a queima de biomassa a estimativa actual das emissões de mercúrio à escala global, provenientes das fontes naturais é de cerca de $4532 \text{ ton}\cdot\text{ano}^{-1}$ (Mason, 2008). No entanto, devido ao conteúdo de mercúrio na vegetação as emissões resultantes da queima de biomassa também são importantes (Pirrone *et al.*, 2005). Durante um incêndio o mercúrio libertado para a atmosfera é fortemente influenciado pela concentração de mercúrio no substrato e nos cobertos vegetais (Ferrara *et al.*, 1997; Engle *et al.*, 2001; Zehner & Gustin, 2002). Estudos recentes sugerem que as emissões globais derivadas da queima de biomassa são de $675 \text{ ton}\cdot\text{ano}^{-1}$, o que corresponde a 8% das emissões totais globais (Friedli *et al.*, 2008).



Os vulcões, dependendo se estão na fase de erupção ou de desgasificação, podem ser importantes fontes de mercúrio para a atmosfera (Pirrone *et al.*, 2008). Estes e as actividades geotérmicas libertam em média, aproximadamente $90 \text{ ton}\cdot\text{ano}^{-1}$ de mercúrio para a atmosfera (Mason, 2008).

No que diz respeito às superfícies aquáticas, as emissões de mercúrio a partir das superfícies dos lagos são geralmente mais elevadas do que as observadas no mar (Pirrone *et al.*, 2008). No mar do Norte foram encontradas taxas de emissão médias a variar desde 1.6 a $2.5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (Cossa *et al.*, 1996), enquanto valores mais altos foram encontrados no estuário Scheldt na Bélgica e em lagos na Suécia, com valores de $5.8 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e até $20.5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ respectivamente (Pirrone *et al.*, 2008). Também na China, no reservatório Baihua foram encontrados valores de 38.4 a $43.2 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ durante o dia (Feng *et al.*, 2003). As taxas de emissão em mar aberto são mais baixas apresentando a variar de 1.16 a $2.5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (Pirrone *et al.*, 2008).

Em Portugal, no Esteiro de Estarreja, zona que sofreu descargas de Hg ao longo de várias décadas, foram encontrados valores de fluxo de mercúrio extremamente mais elevados em medições pontuais, a variar de 109.7 a $2367.7 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para condições de céu limpo (Cascão, 2007), valores estes da mesma ordem de grandeza aos obtidos por Wang *et al.*, 2006 para a zona de Longfengxi na China ($618.6 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$).

Recentes estimativas de emissões globais de mercúrio a partir das bacias oceânicas e lagos, mostram emissões de $2778 \text{ ton}\cdot\text{ano}^{-1}$ (Mason, 2008), onde o mar Mediterrânico contribui com $70 \text{ ton}\cdot\text{ano}^{-1}$ (Hedgecock *et al.*, 2006).

Factores como as condições meteorológicas, deposição atmosférica, tipo de vegetação e da superfície do solo, influenciam significativamente as emissões de mercúrio a partir da vegetação e da superfície do solo (Pirrone *et al.*, 2008). As emissões totais de mercúrio provenientes das regiões terrestres foram estimadas em $1664 \text{ ton}\cdot\text{ano}^{-1}$ (Mason, 2008).

Na Tabela 2.5 encontram-se valores de fluxos de mercúrio pela vegetação e solo reportados na bibliografia.

**Tabela 2.5** – Fluxos de mercúrio do solo e vegetação reportados na bibliografia ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$).

Vegetação		Solo	
Floresta madura	8-66 (Lindberg <i>et al.</i> , 1998)	Solo florestal	2-7 (Carpi & Lindberg, 1998)
Floresta pinheiros jovens	1-35 (Lindberg <i>et al.</i> , 1998)	Solo florestal	1.4±1.4 (Zhang & Lindberg., 1999)
Floresta folha caduca	0-11 (Gbor <i>et al.</i> , 2006)	Solo agrícola	1-2.5 (Gbor <i>et al.</i> , 2006)

2.3.1.2 Fontes antropogénicas

Existe uma enorme variedade de fontes antropogénicas, que provocam a libertação de mercúrio para a atmosfera, tais como os processos de fabrico de metais ferrosos e não ferrosos, produção de substâncias químicas onde se destaca a indústria cloro alcalis, processamento de minérios, aterros, fabrico de cimento, queima de carvão entre outros (Tabela 2.6).

Tabela 2.6 – Principais fontes de emissão de mercúrio para a atmosfera (Adaptado: Mason, 2008).

Libertação a partir da mobilização de compostos que contém mercúrio	Libertação a partir da extracção intencional e uso de mercúrio	Libertação a partir do tratamento de lixo.
Produção de energia e calor através da queima de carvão	Extracção de mercúrio	Incineração de lixo
Produção de energia a partir de outros combustíveis	Utilização de lâmpadas fluorescentes	
Produção de cimento	Mineração artesanal do ouro	Aterros
Tráfego	Produção de soda cáustica	
	Manufatura de produtos que contêm mercúrio	

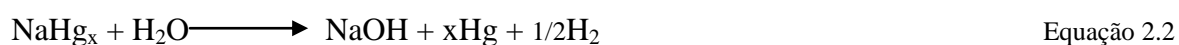
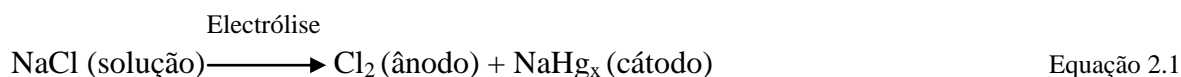
Globalmente a queima de carvão e petróleo, as indústrias cloro-alcalis, a indústria de produção de cimento, e extracção de ouro podem identificar-se como principais fontes antropogénicas de mercúrio para a atmosfera, (UNEP, 2008). As concentrações de mercúrio no carvão não são muito elevadas, no entanto, devido ao grande volume de carvão queimado e à porção de mercúrio contida no carvão que é libertada, esta fonte torna-se a maior fonte antropogénica emissora de mercúrio para a atmosfera (UNEP, 2008).



A produção de cimento é outra grande fonte de mercúrio, quando associada à queima de carvão para aquecer os materiais necessários ao fabrico deste material; esta queima, e em menores quantidades, a libertação a partir das matérias-primas, fazem com que este sector seja uma fonte emissora a ter em conta (UNEP, 2008).

As emissões de mercúrio associadas à indústria artesanal e de grande escala de extracção de ouro podem representar emissões significativas em alguns países, quer a partir das matérias-primas quer dos métodos usados que recorrem ao mercúrio para separar o ouro dos outros minérios (UNEP, 2008).

As indústrias cloro-alcalis têm sido identificadas como uma das principais consumidoras e ao mesmo tempo uma das principais fontes emissoras de mercúrio para o ambiente. No processo de fabrico em que são utilizadas células com cátodo de mercúrio, este é utilizado num processo electrolítico pelo qual o cloro (Cl_2) e o hidróxido de sódio (NaOH) são produzidos a partir de uma solução de NaCl (Equação 2.1 e 2.2) (Carapeto, 1999).



Este processo é considerado altamente poluente mesmo em circuito fechado e tem-se vindo a assistir à sua substituição por tecnologias menos poluentes, como a tecnologia de membranas ou células de diafragma (OSPAR Commission, 2009; Ullrich *et al.*, 2007).

Desde que o mercúrio foi introduzido em utensílios para uso humano tornou-se numa potencial fonte, este é utilizado em muitos produtos, tais como: baterias, tintas, equipamentos eléctricos e electrónicos, termómetros, lâmpadas fluorescentes, pesticidas, fungicidas, cosméticos entre outros (UNEP, 2008). Uma vez usados, muitos destes produtos e o mercúrio neles contido são enviados para aterros ou para incineração.

A nível global Pirrone *et al.*, 2008 estimou que as fontes antropogénicas contribuam com $2503 \text{ ton}\cdot\text{ano}^{-1}$ de mercúrio para a atmosfera. No que diz respeito ao contributo das fontes antropogénicas na Europa, segundo os mesmos autores, as emissões antropogénicas de mercúrio no ano de 2000 foram de aproximadamente 240 toneladas, sendo a maior contribuição proveniente da queima de carvão e outros combustíveis fósseis (48%), encontrando-se seguidamente os processos industriais de produção de soda cáustica, produção de metais ferrosos e não ferrosos e produção de cimento (41%) e por fim, 11%



das emissões dizem respeito a fontes como incineração de lixo e vários usos do mercúrio. Na Tabela 2.7, encontra-se apresentada a variação temporal das emissões antropogénicas de mercúrio na Europa.

Tabela 2.7 – Tendências das emissões de mercúrio na Europa ($\text{ton}\cdot\text{ano}^{-1}$) (Adaptado: Pirrone *et al.*, 2008).

Fonte/Ano	1980	1985	1990	1995	2000
Combustão de combustíveis	350	296	195	186	114
Processos industriais	460	388	390	143	99
Outras fontes	50	42	42	59	26
Total	860	726	627	388	239
Referência	Pirrone <i>et al.</i> , 1996	Pirrone <i>et al.</i> , 1996	Pirrone <i>et al.</i> , 1996	Pacyna <i>et al.</i> , 2001	Pacyna <i>et al.</i> , 2006a

Em Portugal as maiores contribuições de mercúrio para a atmosfera provêm da produção de energia e da combustão industrial que utilizam o carvão e outros combustíveis fósseis como fonte de energia, cuja emissão em 2007 foi de 1.0 e 1.4 ton respectivamente. As pequenas fontes de combustão apresentaram uma contribuição de 0.4 ton, perfazendo um total de 2.8 ton para este ano (APA, 2009).

A variação temporal das emissões antropogénicas de mercúrio em Portugal desde 1990 a 2007 pode ser observada na Figura 2.5, verificando-se oscilações durante o período de tempo abrangido e não uma tendência descendente marcada como seria ideal.

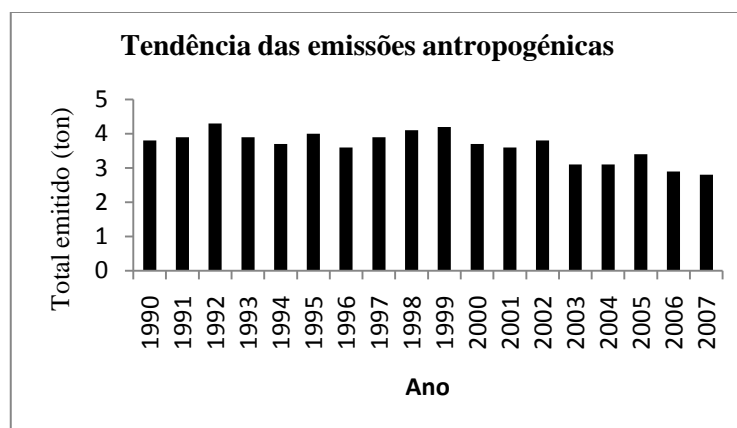


Figura 2.5 – Gráfico de variação temporal de emissões antropogénicas de mercúrio em Portugal.

Resumindo, à escala global, somando a contribuição das fontes naturais e das fontes antropogénicas de mercúrio, estima-se que anualmente sejam libertadas para a atmosfera,



cerca de 7710 ton (Tabela 2.8), das quais, 2503 são de origem antropogénica (32%) (Pirrone *et al.*, 2008).

Tabela 2.8 – Emissões totais de mercúrio por fonte à escala global (Adaptado: Pirrone *et al.*, 2008).

Região	Emissões de mercúrio (ton·ano ⁻¹)	Ano de referência	Referência
Naturais			
Oceanos	2682	2008	Mason, 2008
Lagos	96	2008	Mason, 2008
Floresta	342	2008	Mason, 2008
Tundra/Pastagem/Savana/Chaparral/Pradaria	448	2008	Mason, 2008
Deserto/Zonas sem vegetação/	546	2008	Mason, 2008
Zonas Agrícolas	128	2008	Mason, 2008
Emissão depois de eventos de deposição	200	2008	Mason, 2008
Queima de biomassa	675	2008	Friedli <i>et al.</i> , 2008
Actividade vulcânica e geotérmica	90	2008	Mason, 2008
Total (naturais)	5207		
Antropogénicas			
Combustão de carvão e petróleo	1422	2000	Pacyna <i>et al.</i> , 2006
Produção de ferro e aço	31	2000	Pacyna <i>et al.</i> , 2006
Produção de metais não ferrosos	156	2007	USGS, 2004
Produção de soda cáustica	55	2000	Pacyna <i>et al.</i> , 2006
Produção de cimento	140	2000	Pacyna <i>et al.</i> , 2006
Coal bed fires	6	2007	Pirrone & Mason, 2008
Deposição de lixo	166	2007	Pirrone & Mason, 2008
Produção de mercúrio	50	2007	Pirrone & Mason, 2008
Produção artesanal do ouro	400	2007	Telmer & Veiga, 2008
Outros	65	2007	Pirrone & Mason, 2008
Total (Antropogénicas)	2503		
Total (Antropogénicas + Naturais)	7710		

Pode-se observar na Tabela 2.8 que as emissões antropogénicas provenientes da combustão de carvão e petróleo destacam-se perante as outras emissões. As emissões provenientes das fontes naturais à escala global têm a sua maior contribuição nos oceanos.

2.3.2 Transformações do mercúrio na atmosfera

As reacções que o mercúrio sofre na atmosfera são importantes na determinação do transporte deste elemento. A reacção gasosa identificada globalmente como sendo a mais



importante é a reacção entre o Hg^0 e o O_3 com um tempo de vida médio de 1.4 anos para uma concentração de ozono de 30 ppb (Sommar *et al.*, 2001). As concentrações de fundo de ozono podem variar de 20 a 30 ppb, no entanto, podem ascender a valores mais elevados em ambientes fortemente poluídos (Hall, 1995). A oxidação do Hg^0 pelo O_3 ocorre durante o dia e dá-se nas duas fases, aquosa e gasosa. No entanto, é na fase aquosa que ocorre mais eficazmente (Hall, 1995; Munthe, 1992). Também o Cl_2 foi sugerido como um importante oxidante de Hg^0 , assim como o SO_2 e o CO foram indicados como importantes redutores de Hg^{2+} (Schoeder *et al.*, 1991).

A oxidação do mercúrio elementar pelo H_2O_2 poderia ocorrer durante o dia, no entanto, a cinética da reacção na fase gasosa é muito baixa (Seigneur *et al.*, 1994); contudo na fase aquosa o H_2O_2 pode actuar como agente redutor ($\text{pH} > 5.5$) ou como oxidante ($\text{pH} < 5.5$) (Brosset, 1987).

As reacções na fase gasosa entre o Hg^0 o HO , HO_2 e o Cl têm merecido uma investigação experimental complementar, uma vez que na fase aquosa estas espécies reagem prontamente com várias espécies de mercúrio (Lin & Pehkonen, 1999b). Em geral as reacções do mercúrio na fase gasosa parecem ser de menor importância comparadas com as reacções na fase aquosa (Bullock & Brehme, 2002).

Na Tabela 2.9 apresentam-se algumas das reacções que ocorrem na atmosfera na fase gasosa.

Tabela 2.9 – Reacções do mercúrio na atmosfera na fase gasosa.

Reacção	Referência
$\text{Hg}_{(g)}^0 + \text{O}_{3(g)} \rightarrow \text{HgO}_{(g,s)}$	Hall, 1995
$\text{Hg}_{(g)}^0 + \text{H}_2\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{HgOH}_{2(g,s)}$	Tokos <i>et al.</i> , 1998
$\text{Hg}_{(g)}^0 + \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{HgCl}_{2(g,s)}$	Calhoun & Prestbo, 2001
$\text{Hg}_{(g)}^0 + \text{HO}_{(g)} \rightarrow \text{Hg}_{(g,s)}^{2+}$	Sommar <i>et al.</i> , 2001
$\text{Hg}_{(g)}^0 + \text{HCl}_{(g)} \rightarrow \text{HgCl}$	Hall <i>et al.</i> , 1993
$\text{Hg}_{(g)}^0 + \text{NO}_{3(g)} \rightarrow \text{HgO}$	Sommar <i>et al.</i> , 1997
$\text{Br}_{(g)} + \text{Hg}_{(g)}^0 \rightarrow \text{HgBr}$	Ariya <i>et al.</i> , 2002
$\text{Br}_{2(g)} + \text{Hg}_{(g)}^0 \rightarrow \text{HgBr}_2$	Ariya <i>et al.</i> , 2002

As reacções de mercúrio na atmosfera na fase aquosa podem ocorrer nas águas de precipitação, nas gotas das nuvens e do nevoeiro e na humidade associada a aerossóis higroscópicos (Seigneur *et al.*, 1994).

A oxidação do Hg^0 dissolvido nas gotículas das nuvens pelo O_3 , radical hidroxilo (HO) e cloro ($\text{HOCl}/\text{OCl}^\cdot$) leva à formação de Hg^{2+} na água da chuva ou na água das nuvens, podendo então ser removido da atmosfera numa escala de tempo mais curta (Wen, 2006).



Outro oxidante com potencial significado, que tem a capacidade de oxidar o mercúrio elementar a Hg^{2+} é o $\text{OH}_{(\text{aq})}$ (Wen, 2006).

A redução de Hg^{2+} a Hg^0 na fase aquosa pode ocorrer pelo sulfito, envolvendo a formação de uma espécie intermediária, o HgSO_3 , que se decompõe para produzir Hg^{2+} e rapidamente se reduz a Hg^0 . Esta reacção pode influenciar a concentração de Hg nas nuvens e na água da chuva através da redução do Hg^{2+} solúvel em água a Hg^0 volátil (Munthe *et al.*, 1991). O $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ e o ião hidróxido, OH^- , formam o HgOH^+ e o $\text{Hg}(\text{OH})_2$, e o mercúrio divalente ligado como $\text{Hg}(\text{OH})_2$ pode ser reduzido de volta a Hg^0 , por fotólise (Pleijel & Munthe, 1995). As reacções heterogéneas que envolvem o radical hidroperoxido (HO_2) e a conversão do Hg^{2+} a Hg^0 também podem desempenhar um papel no contrabalanço das reacções de oxidação ao nível das gotas das nuvens e do nevoeiro (Lin & Pehkonen, 1999b).

Na Tabela 2.10 estão representadas as reacções identificadas como mais importantes na fase aquosa.

Tabela 2.10 – Reacções do mercúrio na atmosfera na fase aquosa.

Reacção	Referência
$\text{Hg}^0_{(\text{aq})} + \text{O}_3_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{produtos}$	Munthe, 1992
$\text{Hg}^0_{(\text{aq})} + \text{OH}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{produtos}$	Lin & Pehkonen, 1997
$\text{Hg}^0_{(\text{aq})} + \text{HOCl}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{produtos}$	Lin & Pehkonen, 1999b
$\text{Hg}^0_{(\text{aq})} + \text{OCl}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{produtos}$	Lin & Pehkonen, 1999b
$\text{Hg}^0_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{HgO}_{(\text{s})} + \text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{produtos}$	Smith & Martell, 1976
$\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{HO}_{2(\text{aq})} \leftrightarrow \text{Hg}^0_{(\text{aq})} + \text{produtos}$	Pehkonen & Lin, 1998
$\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_3^{2-}_{(\text{aq})} \leftrightarrow \text{HgSO}_3$	Smith & Martell, 1976
$\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{Cl}^-_{(\text{aq})} \leftrightarrow \text{HgCl}_2$	Lin & Pehkonen, 1999a
$\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} \leftrightarrow \text{HgOH}^+$	Smith & Martell, 1976
$\text{HgSO}_3 + \text{SO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$	Smith & Martell, 1976
$\text{HgOH}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Hg}(\text{OH})_2$	Smith & Martell, 1976
$\text{HgOH}^+ + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{HgOHCl}$	Smith & Martell, 1976

É improvável que as reacções na fase gasosa afectem os fenómenos de deposição à escala local, dada a sua lentidão, mas as reacções na fase aquosa podem ter esse efeito (Wen, 2006).



2.3.3 Transporte e Deposição

Uma vez libertado para a atmosfera, o Hg pode ser transportado, transformado e depositado para a superfície Terrestre. Relativamente ao transporte deste metal na atmosfera, existem alguns factores que o influenciam, tais como a forma química do mercúrio emitido, a altura de emissão, transformação por processos físicos e químicos e condições atmosféricas. As espécies reactivas de Hg, devido à sua alta reactividade química e solubilidade em água não são transportadas para longas distâncias, sofrendo deposição perto das fontes. Por outro lado, o mercúrio elementar pode persistir na atmosfera durante cerca de um ano (Tokos *et al.*, 1998), sendo transportado a longas distâncias. Devido a este processo encontram-se elevadas concentrações de mercúrio em ambientes nos quais não há influência directa de fontes antropogénicas.

O transporte a longa distância do mercúrio na Europa foi primeiramente observado no final dos anos 70 na Suécia (Brosset, 1982).

Na Europa a contribuição do transporte transfronteiriço para a deposição antropogénica de mercúrio varia de país para país, sendo que maior contribuição em 2007 foi estimada para a Islândia e Letónia e a menor para Malta. Em Portugal a contribuição do transporte transfronteiriço para a deposição antropogénica é pequena sendo a maior contribuição das fontes nacionais (Figura 2.6).

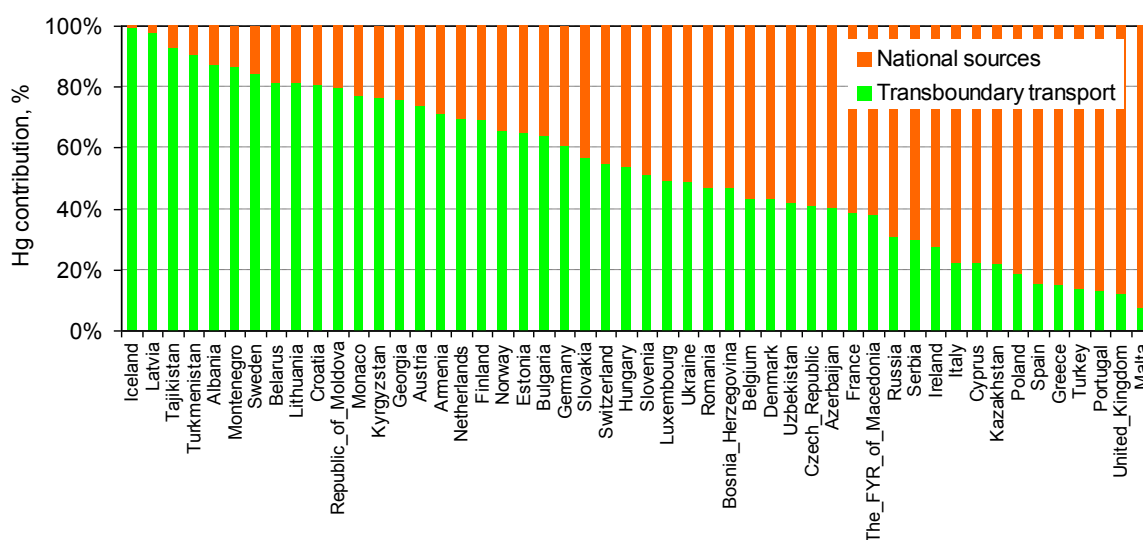


Figura 2.6 – Contribuição relativa do transporte transfronteiriço e fontes nacionais para a deposição antropogénica de mercúrio nos países Europeus e Asiáticos em 2007 (Fonte: EMEP, 2009).



Vários estudos experimentais e de modelação têm demonstrado o transporte trans-Pacífico de mercúrio proveniente do Leste da Ásia para a América do Norte (Dastoor & Davignon, 2008; Jaffe *et al.*, 2005; Strode *et al.*, 2008).

O principal mecanismo de transporte de mercúrio do Leste da Ásia para o Norte da América está relacionado com o transporte deste da camada limite para a troposfera livre por ciclones de médias latitudes. Uma vez na troposfera livre sobre o Pacífico o mercúrio é transportado pelos ventos num prazo de cinco a dez dias, afectando o Norte da América através do ar que é levado de novo para a camada limite através dos anticiclones (AMAP, 2008).

O Hg^{2+} é removido da troposfera, através da deposição húmida, mais eficientemente que o Hg^0 . Este e o mercúrio particulado são removidos preferencialmente através de processos de deposição seca (Hynes *et al.*, 2008).

A deposição seca de Hg^0 tem sido frequentemente omitida (Ryaboshapko *et al.*, 2007), no entanto alguns estudos sugerem que o Hg^0 pode contribuir substancialmente para a deposição seca do Hg sobre as superfícies vegetais, uma vez que constitui mais de 95% do mercúrio total na atmosfera (Lindberg *et al.*, 2007; Gustin *et al.*, 2008).

A deposição seca de mercúrio ocorre através da deposição de Hg^0 na fase gasosa e através da deposição de matéria particulada onde o Hg se encontra adsorvido reversível ou irreversivelmente. A deposição do Hg^0 depende de fenómenos meteorológicos como a velocidade do vento e a temperatura do ar, tornando-se muito difícil de quantificar (Working group on mercury, 2001). A velocidade de deposição do Hg_p é dependente das condições atmosféricas e do tamanho das partículas às quais se encontra associado.

É geralmente aceite que o Hg^0 não é susceptível de ser removido através da deposição húmida, por outro lado o Hg^{2+} é removido rapidamente pela água da chuva. Segundo Seigneur *et al.*, 2003, o Hg_p também pode ser sujeito a remoção húmida através da remoção pela chuva, cerca de metade do Hg_p pode ser removido através da água presente na atmosfera.

A transferência contínua de mercúrio para a água das nuvens contribui para o fluxo total de deposição húmida. Aqui existem dois factores limitantes, são eles a taxa de absorção de Hg^0 na fase gasosa, que é regulada pela constante de Henry e a subsequente oxidação de Hg^0 a Hg^{2+} função das concentrações iniciais das espécies oxidantes e das constantes de reacção (Working group on mercury, 2001).



Alguns métodos têm sido utilizados para determinar a deposição húmida de mercúrio (Carpi, 1997; Hicks *et al.*, 1987; Xiao *et al.*, 1991), no entanto ainda persistem muitas incertezas.

Na Figura 2.7 pode-se observar a deposição total de mercúrio para o ano de 2007 na Europa e Ásia central estimada pelo EMEP.

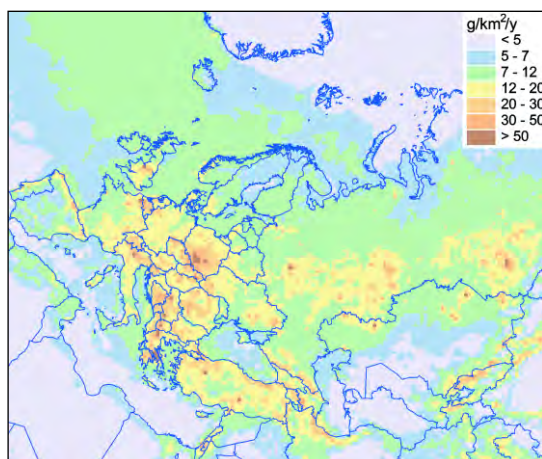


Figura 2.7 – Deposição total anual de mercúrio na Europa e Ásia para o ano de 2007 (Fonte: EMEP, 2009).

A deposição total de mercúrio, em 2007 variou de 7 a 20 $\text{g}\cdot\text{km}^{-2}$ na maior parte da Europa e Ásia Central. Os países com maior deposição estão relacionados com as regiões com elevadas emissões de mercúrio, como por exemplo a Polónia, a Bélgica, norte de Itália e a região dos Balcãs. Nestas regiões os fluxos deposicionais ultrapassaram os 50 $\text{g}\cdot\text{km}^{-2}$. Os níveis mais baixos de deposição foram verificados na região do Ártico e sobre as áreas desertas da África e Ásia Central. Em Portugal os valores de deposição de mercúrio variam entre 5 e 12 $\text{g}\cdot\text{km}^{-2}\text{ano}^{-1}$ (EMEP, 2009).



3 Metodologia para quantificação das emissões de mercúrio por fontes naturais

Baseado na pesquisa bibliográfica efectuada e tendo em conta a disponibilidade de dados, foi definida a metodologia para o cálculo das emissões naturais de mercúrio para a atmosfera a aplicar no âmbito do presente trabalho.

A metodologia encontra-se dividida em três partes: fluxos de mercúrio água/atmosfera, solo/atmosfera e vegetação/atmosfera.

3.1 Fluxo de mercúrio água/atmosfera

Uma perda significativa do mercúrio gasoso dissolvido (MGD) a partir dos lagos e rios ocorre devido ao fluxo de mercúrio elementar para atmosfera. Esta perda é função da temperatura da água, velocidade do vento e do gradiente de concentração de mercúrio na interface água-ar (Siciliano *et al.*, 2002).

No presente estudo, o fluxo de MGD a partir da água foi calculado através da Equação 3.1 proposta por Gbor *et al.*, 2006:

$$F_w = K_w \times C_w \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde:

F_w – Fluxo de Hg^0 a partir da água ($ng \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)

K_w – Coeficiente de transferência de massa ($m \cdot s^{-1}$)

C_w – Concentração de mercúrio gasoso dissolvido (MGD) ($ng \cdot m^{-3}$)

O coeficiente de transferência de massa K_w é calculado através de uma aproximação usada por Lin & Tao (2003), em que o K_w pode ser correlacionado com o coeficiente de transferência de massa do CO_2 através da interface ar-água (Equação 3.2). Assim:

$$K_w = (0.45U^{1.64}) \left[Sc_w(Hg^0) / Sc_w(CO_2) \right]^{-0.5} \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde:

K_w – Coeficiente de transferência de massa ($cm \cdot h^{-1}$)

U – Velocidade do vento a 10m ($m \cdot s^{-1}$)

$Sc_w(CO_2)$ – Número de Schmidt para o CO_2 na água (-)



$Sc_w(Hg^0)$ – Número de Schmidt para o Hg^0 na água (-)

O número de Schmidt de CO_2 obtém-se através da Equação 3.3 (Hornbuckle *et al.*, 1994) onde T_a é a temperatura da água em $^{\circ}C$.

$$Sc_w(CO_2) = 0.11T_a^2 - 6.16T_a + 644.7 \quad \text{Equação 3.3}$$

O número de Schmidt para o Hg^0 deriva directamente da seguinte definição:

$$Sc_w(Hg^0) = \nu / D \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde:

ν - Viscosidade cinética da água ($cm^2 \cdot s^{-1}$)

D - Difusividade do Hg^0 na água ($cm^2 \cdot s^{-1}$)

Estes são estimados pelas Equações 3.5 (Thibodeaux, 1996) e 3.6 (Kim & Fitzgerald, 1986).

$$\nu = 0,017 \exp(-0.025T_a) \quad \text{Equação 3.5}$$

$$D = 6.0 \times 10^{-7} T_a + 10^{-5} \quad \text{Equação 3.6}$$

Com:

T_a - Temperatura da água ($^{\circ}C$)

As concentrações de MGD na coluna de água tendem a seguir um padrão diurno devido à influência que a radiação ultra-violeta e visível tem na sua formação, ocorrendo as concentrações mais elevadas ao meio dia e as baixas durante a noite (Garcia *et al.*, 2005). No presente trabalho as variações diurnas de MGD na coluna de água não foram consideradas devido à falta de informação. Para caracterizar as concentrações de MGD foram assumidas as concentrações referenciadas na bibliografia para o local de estudo (Coelho *et al.*, 2005).



3.2 Fluxos de mercúrio solo/atmosfera

Os solos são considerados como fontes naturais de mercúrio para a atmosfera e tem particular interesse devido à grande área que representam e devido ao facto de as concentrações de mercúrio estarem provavelmente a aumentar neste compartimento ambiental (Carpi & Lindberg, 1998).

As emissões de mercúrio a partir do solo podem-se dividir em duas classes, as emissões a partir do solo descoberto e as emissões a partir do solo com vegetação.

3.2.1 Solo descoberto

As emissões de mercúrio a partir do solo são influenciadas pela temperatura do solo, radiação solar que atinge o coberto e Índice de Área Foliar dependendo também das concentrações de mercúrio no solo.

As emissões de mercúrio que tem como fonte emissora o solo descoberto foram calculadas através da correlação obtida por Gbor *et al.*, 2006 (Equação 3.7).

$$\ln F_s = -\frac{\beta}{T_s} + n \ln[Hg] + m \quad \text{Equação 3.7}$$

Onde:

F_s – Fluxo de Hg^0 a partir do solo descoberto ($ng \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)

T_s – temperatura do solo (K)

$[Hg]$ – Concentração de mercúrio no solo ($ng \cdot g^{-1}$)

$\beta = 12589$ K (Xu *et al.*, 1999)

$n = 1.0$

$m = 38.67$

Os valores de n e m foram obtidos a partir de valores experimentais de fluxos de Hg medidos para diferentes concentrações de mercúrio no solo, obtidos em estudos realizados por Carpi & Lindberg, 1998; Frescholtz & Gustin, 2003.

3.2.2 Solo sob a vegetação

O cálculo das emissões de mercúrio a partir do solo com vegetação foi efectuado com base na equação 3.8 apresentada em Gbor *et al.*, 2006. Trata-se de uma equação empírica,



obtida por correlação a partir de medições de fluxos de mercúrio de solos florestais, realizadas por Carpi & Lindberg, 1998. Assim:

$$\ln F_{SC} = aR_{Gc} + b \ln[Hg] + c \quad \text{Equação 3.8}$$

Onde:

F_{SC} – Fluxo de Hg^0 do solo sob a vegetação ($ng \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)

$[Hg]$ – Concentração de mercúrio no solo ($ng \cdot g^{-1}$)

$a = 3.5 \cdot 10^{-3}$

$b = 0.28$

$c = -1.24$

R_{Gc} - Radiação solar ($W \cdot m^{-2}$) que atinge o solo sob o coberto (Equação 3.9):

$$R_{Gc} = R_{sv} e^{-yLAI} \quad \text{Equação 3.9}$$

Onde:

$y = 0.65$ (Monteith and Usworth, 1990).

R_{sv} – Radiação solar visível ($W \cdot m^{-2}$)

LAI – Índice de Área Foliar ($m^2 \cdot m^{-2}$)



3.3 Fluxos de mercúrio vegetação/atmosfera

A habilidade das plantas acumularem Hg^0 atmosférico nas folhas já foi bem documentado, mas tal como tem revelado vários estudos, também têm a capacidade para “transpirar” Hg^0 através das folhas (Cascão, 2007; Gbor *et al.*, 2006; Lindberg *et al.*, 2002; Shetty *et al.*, 2008).

O mercúrio é transportado a partir do solo para as células do mesofilo das folhas através do fluxo de transpiração, volatilizando-se como mercúrio elementar. A partir do espaço intracelular das folhas o Hg^0 segue o mesmo caminho do vapor de água, difundindo-se para a atmosfera através dos estomas (Wen, 2006).

Segundo observado por Lindberg *et al.*, 2002, os fluxos de mercúrio a partir da vegetação estão relacionados com as taxas de transpiração. Deste modo, o fluxo de Hg para a atmosfera é função da transpiração do coberto vegetal e do teor de mercúrio no solo.

A Equação 3.10 é proposta por Gbor *et al.*, 2006 para o cálculo dos fluxos de mercúrio das plantas para a atmosfera.

$$F_c = E_c \times C_s \quad \text{Equação 3.10}$$

Onde:

F_c – Fluxo de Hg^0 ($ng \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)

E_c – Transpiração do coberto vegetal ($m \cdot h^{-1}$)

C_s – Concentração de Hg^0 na solução da superfície do solo ($ng \cdot m^{-3}$).

A concentração de Hg^0 na solução do solo é obtida multiplicando as concentrações de mercúrio no solo por um coeficiente de partição solo-água de $0.215 \text{ g} \cdot L^{-1}$ (Wen, 2006). No cálculo das emissões de mercúrio a partir da vegetação, a concentração total de mercúrio no solo é considerada como concentração de Hg^0 uma vez que as plantas tem a capacidade de reduzir as espécies dissolvidas oxidadas a mercúrio elementar (Wen, 2006).

A transpiração do coberto vegetal foi calculada através da Equação 3.11, utilizada por Wen, 2006.

$$E_c = \frac{\Delta (R_n - G) + \rho \times C_p \times (e^o - e_a) / r_{ac} \left(\frac{1 - W_{fr}}{\lambda} \right)}{\Delta + \gamma (1 + r_c / r_{ac})} \quad \text{Equação 3.11}$$



Onde:

Δ – Inclinação da curva da pressão de saturação de vapor a uma temperatura T (kPa·°C⁻¹).

λ – Calor latente de vaporização (MJ·kg⁻¹)

Rn – Saldo de radiação (MJ·m⁻²·h⁻¹)

G – Fluxo calor do solo (MJ·m⁻²·h⁻¹)

e^o - Pressão de saturação de vapor (kPa)

e_a - Pressão actual de vapor (kPa)

ρ - Densidade média do ar a pressão constante (1.29 kg·m⁻³)

c_p - Calor específico do ar (1.013*10⁻³ MJ·°C·kg⁻¹)

γ - Constante psicrométrica (kPa·°C⁻¹)

r_{ac} - Resistência aerodinâmica do coberto (s·m⁻¹)

r_c - Resistência do coberto (s·m⁻¹)

W_{fr} – Teor de água na vegetação (-)

- **Inclinação da curva da pressão de saturação de vapor a uma temperatura T**

A curva da pressão de saturação de vapor a uma temperatura T é calculada através da Equação 3.12 (Allen *et al.*, 1998).

$$\Delta = \frac{4098 \left\{ 0.6108 \exp \left(\frac{17.27 T_{hr}}{T_{hr} + 237.3} \right) \right\}}{(T_{hr} + 237.3)^2} \quad \text{Equação 3.12}$$

Onde:

T_{hr} – Temperatura do ar (°C)

\exp - 2.7183 (base do logaritmo natural) elevado à potência

- **Constante psicrométrica (γ)**

A constante psicrométrica é dada pela Equação 3.13 (Allen *et al.*, 1998).

$$\gamma = 0.665 \times 10^{-3} \times p \quad \text{Equação 3.13}$$

Onde:

p - Pressão atmosférica (101.325 kPa)



- **Pressão de saturação de vapor (e^0)**

Como a pressão de saturação de vapor está relacionada com a temperatura do ar, pode ser calculada a partir desta, através da Equação 3.14 (Allen *et al.*, 1998).

$$e^0 = 0,6108 * \exp \left[\frac{17.27 * T_{hr}}{T_{hr} + 237.3} \right] \quad \text{Equação 3.14}$$

Onde:

T_{hr} – Temperatura do ar (°C)

\exp - 2.7183 (base do logaritmo natural) elevado à potência

- **Pressão actual de vapor (e_a)**

A pressão actual de vapor é calculada através da Equação 3.15 dada por Allen *et al.*, 1998.

$$e_a = e^0 * \frac{Hr}{100} \quad \text{Equação 3.15}$$

Onde:

Hr – Humidade relativa (%)

- **Calor latente de vaporização**

O calor latente de vaporização (λ (MJ·kg⁻¹)) exprime a energia necessária para mudar uma unidade de massa de água no estado líquido a vapor de água num processo a pressão e temperatura constantes. O calor latente de vaporização varia em função da temperatura (Allen *et al.*, 1998).

Este parâmetro pode calcular-se através da Equação 3.16 (Wen, 2006).

$$\lambda = 2.501 - 2.36 \times 10^{-3} \times T_{hr} \quad \text{Equação 3.16}$$

Em que T_{hr} é a temperatura do ar (°C).

- **Resistência aerodinâmica do coberto**

A resistência aerodinâmica do coberto (r_{ac}) descreve a resistência acima da vegetação e envolve o atrito do ar que flui sobre as superfícies vegetativas. A transferência de calor e



vapor de água por evaporação para o ar acima do coberto é determinada pela resistência aerodinâmica. Este parâmetro calcula-se através da Equação 3.17 (Wen, 2006).

$$r_{ac} = \ln\left(\frac{z-d}{z_{om}}\right) \ln\left(\frac{z-d}{z_{oh}}\right) / k^2 U \quad \text{Equação 3.17}$$

Onde:

U - Velocidade do vento a 10m ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)

k - Constante de von Karman (0.41) (-).

d - Altura de deslocamento do plano zero(m).

z_{om} - Comprimento de rugosidade associado ao momento de transferência (m)

z_{oh} - Comprimento de rugosidade associado à transferência de calor e vapor de água (m)

Z - Altura de referência, toma um valor de 10m.

Para culturas e relvados foram adoptadas as equações dadas por Monteith & Usworth, 1990, onde:

$$z_{om} = 0.123h_c \quad \text{Equação 3.18}$$

$$d = 0.67h_c \quad \text{Equação 3.19}$$

Para florestas foram utilizadas as equações dadas por (Verseghy *et al.*, 1993), em que:

$$z_{om} = 0.10h_c \quad \text{Equação 3.20}$$

$$d = 0.70h_c \quad \text{Equação 3.21}$$

Onde:

h_c - Altura da vegetação (m)

Para o cálculo de z_{oh} , assume-se uma relação entre z_{om} e z_{oh} (Brutsaert, 1979; Garrat & Hicks, 1973) em que:



$$z_{oh} = \begin{cases} z_{om} / 2.0 & \text{Florestas} \\ z_{om} / 7.0 & \text{Culturas} \\ z_{om} / 12.0 & \text{Relvados} \end{cases} \quad \text{Equação 3.22}$$

- **Resistência mecânica total do coberto**

A resistência mecânica total do coberto (r_c) descreve a resistência encontrada pela difusão de dentro para fora da folha. Esta resistência baseia-se na resistência estomática. No presente trabalho para o cálculo da resistência estomática global utilizou-se o modelo de Wesely. Este define a resistência estomática global de uma dada espécie gasosa em função da radiação solar e da temperatura do ar (Feliciano, 2001). Sendo assim esta é dada pela Equação 3.23.

$$R_c = R_i \left[1 + \left(\frac{200}{R + 0.1} \right)^2 \right] \times \left[\frac{400}{T_{hr}(40 - T_{hr})} \right] \quad \text{Equação 3.23}$$

Onde:

R_i – Resistência estomática global mínima ($\text{s} \cdot \text{m}^{-1}$)

R – Radiação solar ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$)

T_{hr} – Temperatura do ar ($^{\circ}\text{C}$)

Na Tabela 3.1 encontram-se os valores de h_c (m) e de R_i ($\text{s} \cdot \text{m}^{-1}$) para os diferentes tipos de coberto.

Tabela 3.1 – Valores de h_c e R_i para as diferentes categorias (Xu *et al.*, 1999).

Categoria	h_c (m)	R_i ($\text{s} \cdot \text{m}^{-1}$)
Culturas	1,0	50
Florestas folha caduca	10,0	150
Coníferas	7,0	250
Floresta mista	8,5	200
Relvados	0,1	50
Agricultura e relvados	0,5	50

- **Teor de água na vegetação**

O W_{fr} traduz a capacidade de retenção de humidade por parte da vegetação. Quando chove a superfície da vegetação fica coberta com um filme de água. Esta água pode evaporar novamente para o ar mas, ao mesmo tempo, a transpiração é suprimida (Wen, 2006).



O W_{fr} é calculado através da Equação 3.24 (Wen, 2006).

$$W_{fr} = \left(\frac{W_r}{W_r^{max}} \right)^{2/3} \quad \text{Equação 3.24}$$

Em que:

W_r - Intercepção de pluviosidade (mm)

W_r^{max} - Capacidade de posse de água do coberto (mm)

A intercepção de pluviosidade é calculada através da Equação 3.25:

$$W_r = \delta \times P \quad \text{Equação 3.25}$$

Sendo:

P - Precipitação acima do coberto (mm)

δ - Fracção de vegetação (-) que é obtida pela Equação 3.26 (Mo *et al.*, 2004):

$$\delta = 1 - \exp(-0.5LAI) \quad \text{Equação 3.26}$$

Onde:

LAI - Índice de Área Foliar ($m^2 \cdot m^{-2}$)

O W_r^{max} (mm) é calculado usando a Equação 3.27:

$$W_r^{max} = \mu \times LAI \quad \text{Equação 3.27}$$

Onde:

μ - Constante que compreende valores entre 0.05 e 0.2 (Dickinson, 1983).

- **Saldo de radiação (Rn)**

O saldo de radiação é a diferença entre a radiação (comprimentos de onda longos e curtos) que chega e que sai, ou seja, é o balanço entre a energia absorvida, reflectida e emitida pela superfície do solo. Atendendo às considerações referenciadas em Allen *et al.*, 1998, o saldo de radiação é calculado através da Equação 3.28.



$$R_n = R_{ns} - R_{nl} \quad \text{Equação 3.28}$$

Onde:

R_{ns} – Saldo de radiação de comprimento de onda curto ($\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)

R_{nl} – Saldo de radiação de comprimento de onda longo ($\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)

✓ O cálculo de R_{ns} é obtido através da Equação 3.29, dada por Allen *et al.*, 1998.

$$R_{ns} = (1 - \alpha) R_s \quad \text{Equação 3.29}$$

Em que:

α - Albedo

R_s – Radiação de comprimento de onda curto ($\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)

De modo a obter os valores de R_s recorreu-se à fórmula de Hargreaves em que:

$$R_s = k_{Rs} \sqrt{(T_{\max} - T_{\min})} R_a \quad \text{Equação 3.30}$$

Onde:

T_{\max} – Temperatura máxima do ar ($^{\circ}\text{C}$)

T_{\min} – Temperatura mínima do ar ($^{\circ}\text{C}$)

R_a – Radiação no topo da atmosfera ($\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)

K_{Rs} – (≈ 0.19)

A radiação no topo da atmosfera é obtida através da Equação 3.31, dada por Allen *et al.*, 1998.

$$R_a = \frac{12 (60)}{\pi} G_{sc} d_r [(\omega_2 - \omega_1) \sin(\varphi) \sin(\delta^*) + \cos(\varphi) \cos(\delta^*) (\sin(\omega_2) - \sin(\omega_1))] \quad \text{Equação 3.31}$$

Onde:

G_{sc} – Constante solar ($0.0820 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$)

d_r – Distância relativa inversa Terra-Sol (-)

δ^* – Declinação solar (rad)

ω_1 – Ângulo horário solar no início do período (rad)

ω_2 – Ângulo horário solar no fim do período de tempo (rad)

φ - Latitude (rad)



O cálculo de d_r é efectuado através da Equação 3.32 referenciada em Allen *et al.*, 1998.

$$d_r = 1 + 0.033 \cos\left(\frac{2\pi}{365} J\right) \quad \text{Equação 3.32}$$

Onde:

J – Dia juliano.

Os ângulos solares horários (ω_1 e ω_2) são obtidos através das Equações 3.33 e 3.34 (Allen *et al.*, 1998).

$$\omega_1 = \omega - \frac{\pi t_1}{24} \quad \text{Equação 3.33}$$

$$\omega_2 = \omega + \frac{\pi t_1}{24} \quad \text{Equação 3.34}$$

Onde:

t_1 – Duração do período de cálculo (1 para períodos horários)

ω - Ângulo horário solar do ponto médio do período horário (rad)

Os valores de ω são obtidos a partir da Equação 3.35 dada por Allen *et al.*, 1998.

$$\omega = \frac{\pi}{12} [(t + 0.06667(L_z - L_m) + S_c) - 12] \quad \text{Equação 3.35}$$

Onde:

t – Hora padrão no ponto médio do período (h). Por exemplo para um período entre as 14:00h e 15:00h, $t = 14.5$

L_z – Longitude do centro do fuso horário local (Graus oeste de Greenwich)

L_m – Longitude do local de medição (Graus oeste de Greenwich)

S_c – Correção sazonal da hora solar (h)

S_c é obtido através da Equação 3.36 (Allen *et al.*, 1998).

$$S_c = 0.1645 \sin(2b) - 0.1255 \cos(b) - 0.025 \sin(b) \quad \text{Equação 3.36}$$



Onde:

$$b = \frac{2\pi(J-81)}{364} \quad \text{Equação 3.37}$$

J – Dia juliano

A declinação solar (δ) é calculada através da Equação 3.38 (Allen *et al.*, 1998).

$$\delta = 0,409 \sin\left(\frac{2\pi}{365}J - 1,39\right) \quad \text{Equação 3.38}$$

De modo a obter a latitude em radianos utiliza-se a Equação 3.39.

$$[\text{Radianos}] = \frac{\pi}{180} [\text{latitude (graus decimais)}] \quad \text{Equação 3.39}$$

✓ O cálculo de R_{nl} é efectuado com base na Equação 3.40, dada por Allen *et al.*, 1998.

$$R_{nl} = \sigma [T_{hr}, K^4] (0,34 - 0,14\sqrt{e_a}) \left(1,35 \frac{R_s}{R_{so}} - 0,35\right) \quad \text{Equação 3.40}$$

Onde:

T_{hr}, K – Temperatura do ar ($K = ^\circ C + 273,15$)

σ – Constante de Stefan-Boltzman ($2,043 \cdot 10^{-10} \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)

e_a – Pressão de vapor actual (kPa)

R_s/R_{so} – Radiação relativa de comprimento de onda curto.

R_{so} – Radiação calculada para céu limpo ($\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)

R_s – Radiação de comprimento de onda curto ($\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)

Os valores de R_{so} são obtidos através da Equação 3.41 (Allen *et al.*, 1998).

$$R_{so} = (0,75 + 2 \times 10^{-5} z^*) R_a \quad \text{Equação 3.41}$$

Em que:

R_a – Radiação no topo da atmosfera ($\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)

z^* – Elevação acima do nível do mar (m).

Uma vez que o rácio R_s/R_{so} é usado para representar a cobertura das nuvens, quando se calcula o R_{nl} para períodos horários durante a noite, o R_s/R_{so} pode ser considerado igual ao



R_s/R_{so} calculado para um período de tempo de 2 a 3 horas antes do por do sol. Este período de tempo pode ser identificado através da seguinte condição:

$(\omega_s - 0,79) \leq \omega \leq (\omega_s - 0,52)$, onde ω é calculado através da Equação 3.35 e ω_s através da Equação 3.42.

Como alternativa de aproximação, durante os períodos nocturnos, de climas húmidos e sub-húmidos pode-se assumir $R_s/R_{so} = 0.4$ a 0.6 e para climas áridos e semi-áridos $R_s/R_{so} = 0.7$ a 0.8 .

Durante o cálculo de R_a (Equação 3.31), este é por definição zero, quando:

$$\omega < -\omega_s \text{ ou } \omega > \omega_s.$$

O ω_s é o ângulo do por do sol (rad) e é dado pela Equação 3.42 (Allen *et al.*, 1998).

$$\omega_s = \arccos[-\tan \varphi \times \tan \delta^*] \quad \text{Equação 3.42}$$

Onde:

δ^* – Declinação solar (rad)

φ - Latitude (rad)

- **Fluxo de calor do solo (G)**

O fluxo de calor do solo é a energia que é utilizada no aquecimento do solo. Este parâmetro é pouco significativo quando comparado com o R_n , sendo por vezes até ignorado. O fluxo de calor do solo é calculado através das Equações 3.43 e 3.44 (Allen *et al.*, 1998).

Para períodos diurnos,

$$G = 0,1 \times R_n \quad \text{Equação 3.43}$$

Para períodos nocturnos,

$$G = 0,5 \times R_n \quad \text{Equação 3.44}$$



4 Aplicação da metodologia de quantificação de mercúrio ao distrito de Aveiro

Para aplicação da metodologia obtida, foi escolhido o distrito de Aveiro devido à existência de estudos que evidenciam níveis de poluição por mercúrio para este local (Coelho *et al.*, 2005, 2008; Rodrigues *et al.*, 2006a,b; Válega *et al.*, 2006, 2008).

4.1 Caracterização do local de estudo

O distrito de Aveiro encontra-se na província tradicional da Beira Litoral (Figura 4.1), com excepção dos concelhos que se situam mais a norte, que pertencem ao Douro Litoral. É limitado a norte pelo distrito do Porto, a leste pelo distrito de Viseu, a sul pelo de Coimbra e a oeste pelo oceano Atlântico. Apresenta uma área de 2808 km² e uma população residente (2006) de 752 867 habitantes.

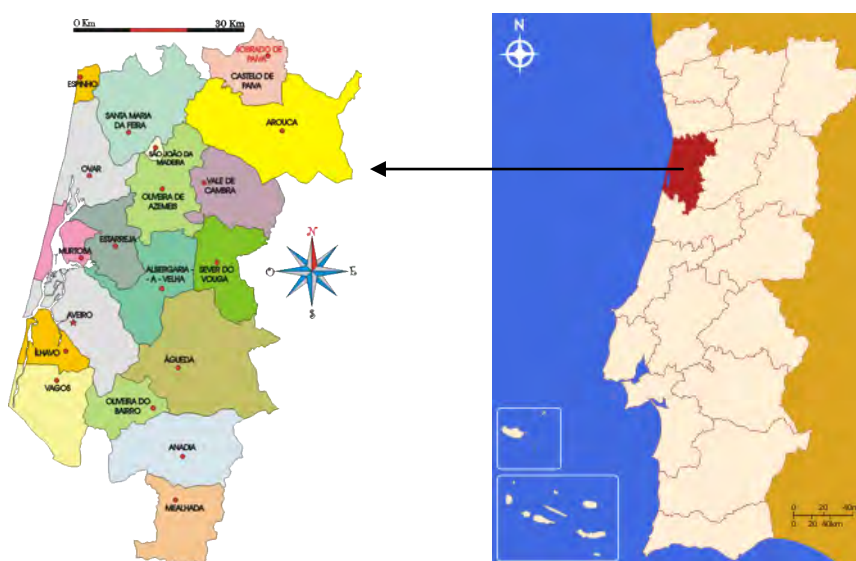


Figura 4.1 – Localização geográfica do distrito de Aveiro.

Na sua maioria, o distrito de Aveiro está abaixo dos 100m de altitude, encontrando-se na parte sul uma planície costeira com cerca de 40 km de largura onde a paisagem é dominada pela Ria de Aveiro e pelos rios da bacia hidrográfica do Vouga.

Em relação à geologia e tipos de solos existentes na área em estudo (Figura 4.2), predominam os cambissolos húmicos (xistos, rochas sedimentares e rochas eruptivas),



abrangendo quase a totalidade do distrito, e um cordão arenoso no litoral (regossolos dístricos).

Quanto à cobertura do solo, no distrito de Aveiro existem grandes áreas de vegetação assim como de água, alternando com áreas densamente povoadas e agrícolas, principalmente ao longo da faixa costeira (Figura 4.3).

O clima, segundo a caracterização de Koppen, Portugal Continental divide-se em duas regiões de clima temperado, uma com Invernos chuvosos e Verões secos e quentes e outra com Invernos chuvosos e Verões secos e pouco quentes, estando o distrito de Aveiro incluído nesta última (IM).

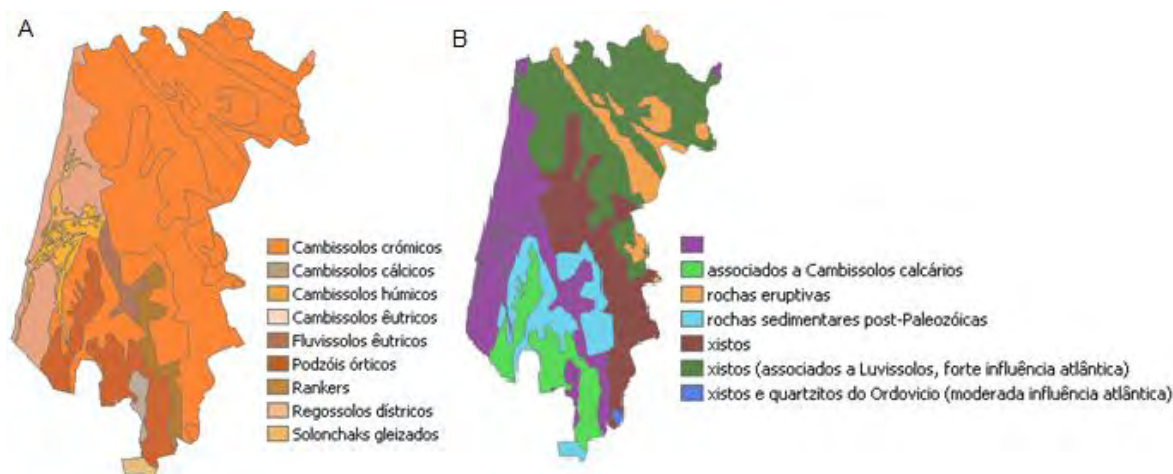


Figura 4.2 – Mapas do tipo de solo no distrito de Aveiro (A) e suas especificações (B) (Adaptado: Atlas do Ambiente).



Figura 4.3 – Mapa do uso solo do distrito de Aveiro (Adaptado: Painho & Caetano, 2006).



4.1.1 Níveis de contaminação

A contaminação por mercúrio nos vários compartimentos ambientais deve-se essencialmente à introdução deste poluente pelas fontes antropogénicas. No distrito de Aveiro existem duas zonas onde os níveis de contaminação podem ser mais elevados devido a uma maior influência antropogénica, nomeadamente, a zona envolvente ao complexo industrial químico de Estarreja e a zona industrial de Aveiro.

A zona industrial de Estarreja, situa-se a 1km a norte da cidade de Estarreja e, entre outras indústrias, encontra-se uma fábrica de produção de cloro e soda cáustica. Durante várias décadas o Hg foi utilizado como cátodo num processo electrolítico através do qual o cloro (Cl_2) e o hidróxido de sódio (NaOH) são produzidos a partir de uma solução de NaCl . Devido à utilização da tecnologia de células de mercúrio, os efluentes produzidos continham elevadas concentrações de mercúrio. Este processo foi utilizado até cerca de 1990, sendo substituído, na referida data, por uma tecnologia mais limpa (células de membranas) (Cachada *et al.*, 2008). Desde meados de 1950 até 1975, os efluentes desta indústria foram descarregados directamente em canais abertos, contaminando os ecossistemas envolventes (Cachada *et al.*, 2008). O consumo anual de mercúrio, como matéria-prima, na produção de cloro e soda cáustica aumentou de $15 \text{ ton}\cdot\text{ano}^{-1}$ em 1981 para $28 \text{ ton}\cdot\text{ano}^{-1}$ em 1986, sendo que as emissões totais de mercúrio para a atmosfera eram estimadas em cerca de 12% do consumo anual de mercúrio (Pio *et al.*, 1987).

No município de Aveiro, na generalidade, as principais actividades industriais são: a indústria de cerâmica, a indústria de produção e processamento de metais, celulose e papel (Rodrigues *et al.*, 2006a).

Desde meados da década de oitenta, que têm sido conduzidos estudos científicos na área abrangida pela ria de Aveiro com o objectivo de avaliar o grau de contaminação nas águas, sedimentos, solo e biota pelo Hg, assim como a sua dinâmica (Cachada *et al.*, 2008; Coelho *et al.*, 2005, 2008; Reis *et al.*, 2009; Pio *et al.*, 1987; Rodrigues *et al.*, 2006a,b; Válega *et al.*, 2006, 2008).

Na Tabela 4.1 apresentam-se valores de Hg encontrados no solo água e sedimentos na região de Aveiro.



Tabela 4.1 – Valores de Hg encontrados para os vários sectores ambientais na zona de Aveiro (Adaptado: Pereira *et al.*, 2009).

Local	Sector Ambiental	Referência
	Coluna de água	
	Mercúrio total dissolvido (ng·L ⁻¹)	
Largo do Laranjo	117.7±92.6*	Coelho <i>et al.</i> , 2005, 2008
Largo do Laranjo	16-574	Ramalhosa <i>et al.</i> , 2006
Ria	5.1±3.4*	Coelho <i>et al.</i> , 2005, 2008
Ria (perto da costa)	7,3±4,7*	Pato <i>et al.</i> , 2008
	Sedimentos (μg_{Hg}·g⁻¹)	
Largo do Laranjo	2.5-51.7	Coelho <i>et al.</i> , 2005, 2008
Largo do Laranjo	1-5.4	Pereira <i>et al.</i> , 2006
Largo do Laranjo	4.5-50	Abreu <i>et al.</i> , 2000
Largo do Laranjo	0.15-14	Ramalhosa <i>et al.</i> , 2006
Ria	0.06-0.27	Coelho <i>et al.</i> , 2005, 2008
Ria	0.001-0.23	Pereira <i>et al.</i> , 2006
Ria	0.4-2.0	Abreu <i>et al.</i> , 2000
Ria (perto da costa)	0.0010-0.0086	Pato <i>et al.</i> , 2008
	Solo (mg_{Hg}·kg⁻¹)	
Estarreja (solo urbano)	0.010-91	Reis <i>et al.</i> , 2009
Aveiro (solo urbano)	0.015-0.50	Rodrigues <i>et al.</i> , 2006a
Estarreja (solo urbano)	0.198**	Cachada <i>et al.</i> , 2008
Aveiro (solo urbano)	0.059**	Rodrigues <i>et al.</i> , 2006b

*Média ± desvio padrão

**Média

Em meados da década de 80, trabalhos sobre a contaminação do ar na Ria de Aveiro por mercúrio demonstravam que os níveis de mercúrio eram sempre mais elevados no ar da zona de Estarreja que aos que existiam em Aveiro. As concentrações médias de mercúrio foram encontradas a variar de 6.9 a 21.2 ng·m⁻³ e de 16.8 a 150.1 ng·m⁻³ para Aveiro e Estarreja, respectivamente (Pio *et al.*, 1986).

Mais recentemente segundo um estudo efectuado em 2006/2007 por Cascão, 2007, que envolveu a medição pontual das concentrações de Hg⁰ no ar em Aveiro e Estarreja, registaram-se valores a variar de 5.8 a 392 ng·m⁻³ e 7 a 2960 ng·m⁻³ respectivamente.



4.1.2 Dados de entrada para cálculo de emissões

De acordo com as expressões que conduzem à estimativa das emissões de Hg^0 para a atmosfera pelas fontes solo, água e vegetação são necessários um conjunto de dados de entrada, nos quais se incluem dados meteorológicos, cobertura do solo e níveis de mercúrio nos diferentes compartimentos ambientais.

4.1.2.1 Dados meteorológicos

Os dados meteorológicos utilizados no cálculo das emissões de mercúrio foram: a temperatura do ar, a radiação solar, a precipitação, a humidade relativa e a velocidade do vento. Estes foram obtidos da estação climatológica da barragem de Castelo de Burgães no distrito de Aveiro (SNIRH) e entram no programa de cálculo no formato txt. Assumiu-se que as condições meteorológicas são iguais em todo o distrito, tendo em conta as dimensões do domínio de aplicação.

Seguidamente faz-se uma breve apresentação e caracterização das diferentes variáveis meteorológicas para o ano de 2006 que se encontra nas Figuras 4.4 a 4.10.

- **Humidade relativa**

Na Figura 4.4 pode-se verificar o tratamento estatístico referente aos dados mensais de humidade relativa. Constata-se que os valores médios mensais desta variável não apresentam uma grande variação ao longo do ano. Os valores mínimos mensais ocorrem no mês de Agosto e os máximos no mês de Março.

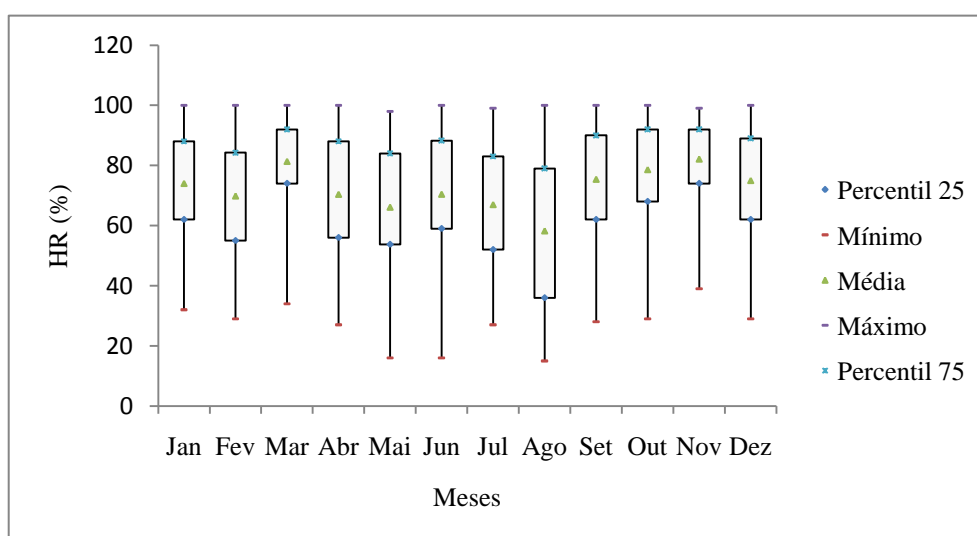


Figura 4.4 – Tratamento estatístico dos valores de humidade relativa.



• Radiação solar

Na Figura 4.5 observam-se os dados relativos à radiação solar podendo-se constatar uma grande variabilidade dos valores médios mensais. No decorrer do ano verifica-se um aumento dos valores máximos nos meses de Primavera e Verão como seria de esperar.

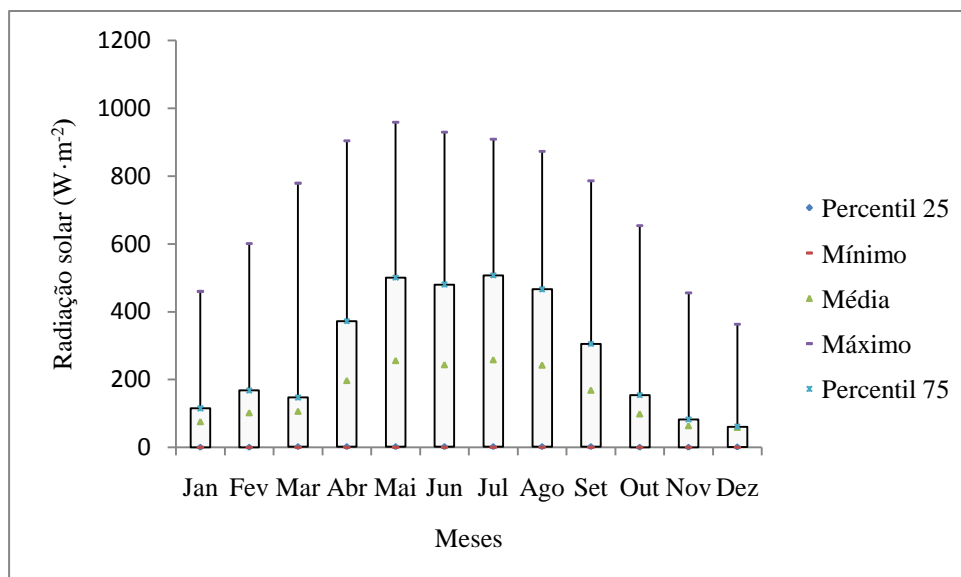


Figura 4.5 – Tratamento estatístico dos valores de radiação solar.

• Temperatura do ar

Os valores de temperatura do ar (Figura 4.6) demonstram uma subida dos valores mínimos e máximos nos meses de Verão e uma descida nos meses de Inverno. Para cada mês pode-se verificar uma relativa variação neste tipo de dados.

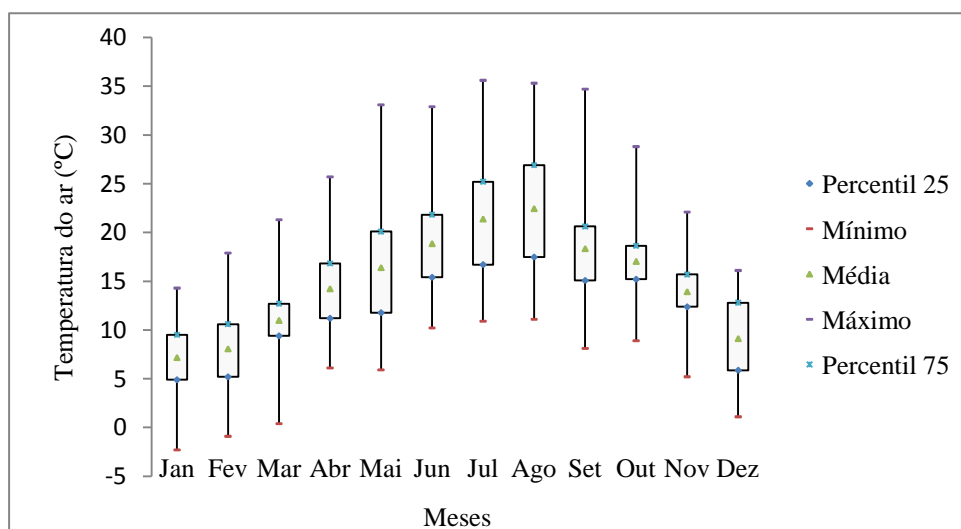


Figura 4.6 – Tratamento estatístico dos valores de temperatura do ar.



• Velocidade do vento

Os dados relativos à velocidade do vento (Figura 4.7) são representados em termos de frequência de ocorrência. Observa-se que os valores de velocidade do vento que ocorrem com maior frequência encontram-se entre 0 e $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Os meses com maior intensidade de vento foram os meses de Março e Outubro em que ocorrem com maior frequência velocidades do vento entre os 2 e $6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, verificando-se também, embora com menos frequência, velocidades de 6 a $8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

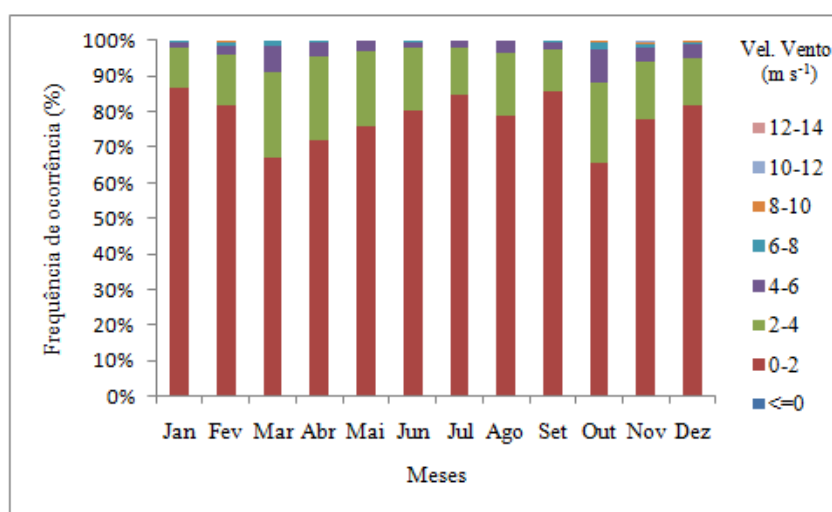


Figura 4.7 – Tratamento estatístico dos valores de velocidade do vento.

• Precipitação

Através da Figura 4.8 verifica-se que os valores de precipitação total mensal são mais elevados durante o Inverno à excepção do mês de Janeiro que no ano em questão foi pouco chuvoso. Contrariamente os meses de Maio e Julho apresentam os valores totais mais baixos.

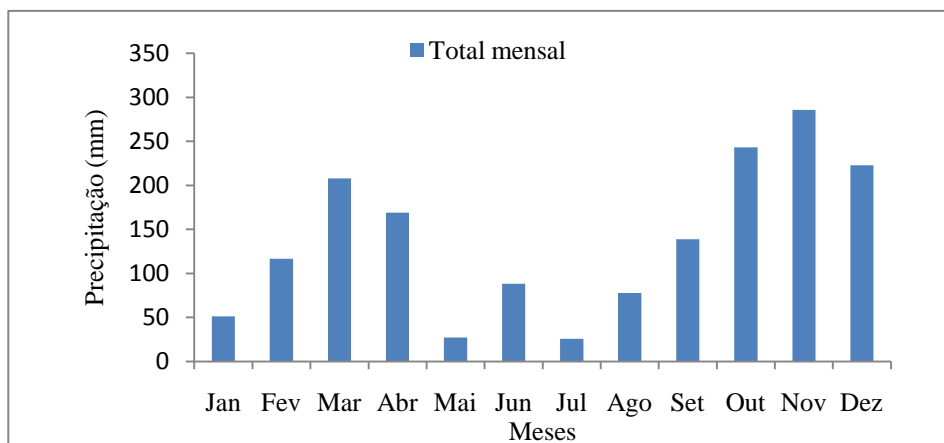


Figura 4.8 – Precipitação total mensal.



4.1.2.2 Dados de temperatura do solo e da água

Seguidamente será apresentada uma caracterização das temperaturas do solo e da água. Tal como nos dados meteorológicos também aqui se procedeu ao tratamento dos dados em termos estatísticos.

Os dados de temperatura do solo foram obtidos da estação meteorológica manual da Universidade de Aveiro e os dados de temperatura da água foram obtidos da estação de qualidade automática da ponte de São João de Loure no distrito de Aveiro (SNIRH).

À semelhança dos dados meteorológicos, os valores de temperatura do solo e da água medidos num ponto, foram atribuídos para toda a área de estudo, não se tendo considerado a variação espacial devido à falta de informação.

- **Temperatura do solo**

Na Figura 4.9 pode-se verificar que os valores de temperatura do solo em cada mês apresentam uma pequena dispersão sendo esta máxima nos meses mais frios. Ao longo do ano verifica-se que a temperatura média mensal é mais elevada nos meses de Verão com um máximo em Julho e mais baixa nos meses de Inverno.

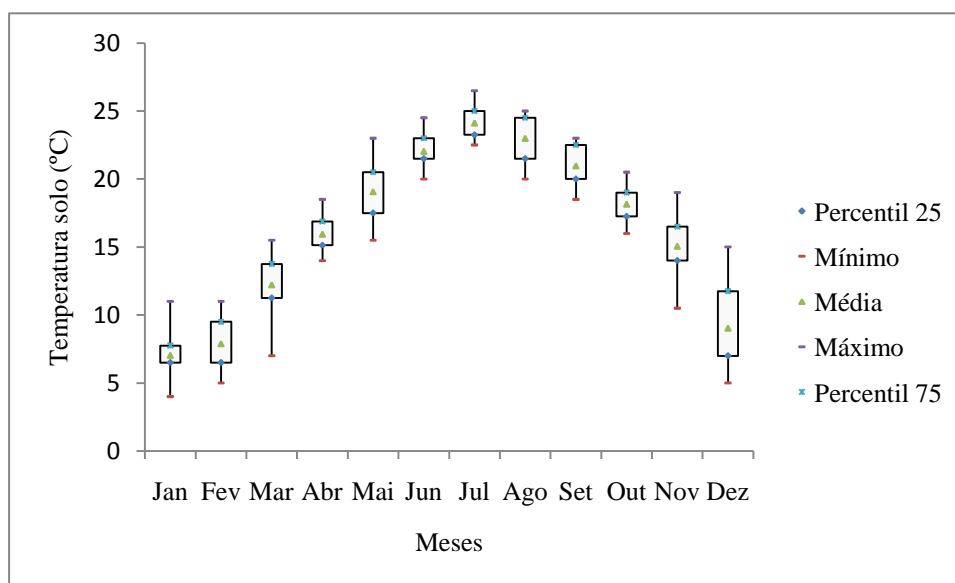


Figura 4.9 – Tratamento estatístico dos valores de temperatura do solo.

- **Temperatura da água**

À semelhança dos dados de temperatura do solo, os dados de temperatura da água (Figura 4.10) em cada mês também não apresentam grande variabilidade. Verifica-se um aumento



dos valores médios de temperatura nos meses de Verão, ocorrendo os mais baixos no Inverno. Para a água, contrariamente à temperatura do solo é nos meses de Primavera que se observa uma maior dispersão dos valores mensais. Os máximos tendem a ocorrer em Agosto de modo análogo à temperatura do ar.

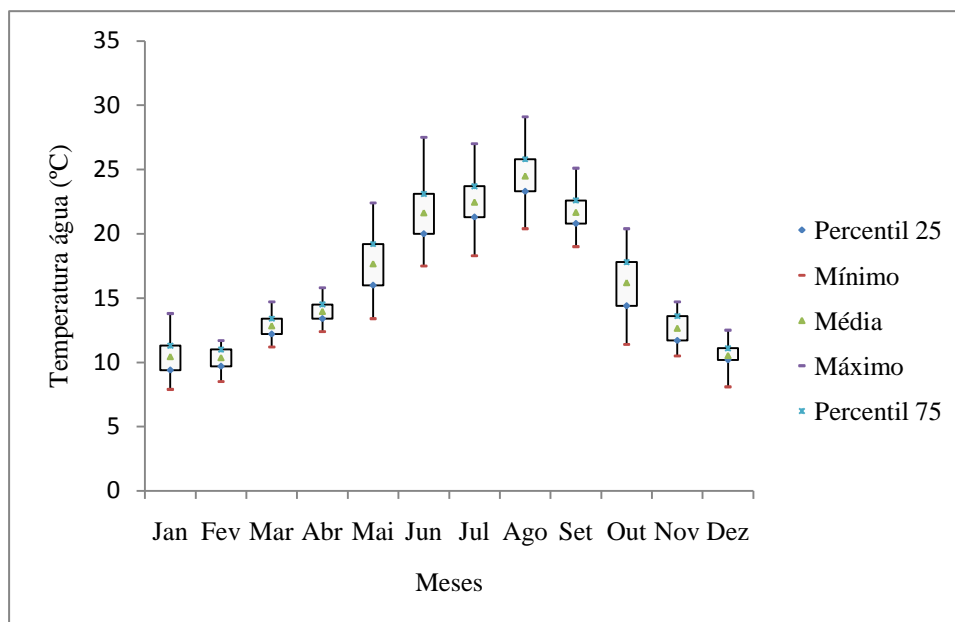


Figura 4.10 – Tratamento estatístico de valores de temperatura da água.

4.1.2.3 Concentrações de mercúrio no solo e água

A concentração de mercúrio no solo e na água é um dos factores que é considerado na quantificação das emissões de mercúrio para a atmosfera. Por conseguinte realizou-se uma pesquisa bibliográfica sobre o assunto com o objectivo de recolher informação publicada sobre os níveis de mercúrio para a região abrangida no caso de estudo.

Concentrações de mercúrio no solo

Uma vez que apenas existem estudos de concentrações de mercúrio no solo, para áreas muito específicas, a variação espacial das concentrações de mercúrio no solo para a área de estudo foi obtida com base no mapa do tipo de solo (Atlas do Ambiente) e valores médios de concentração de Hg consoante o tipo de solo (Geochemical Atlas of Europe). Para o efeito, recorreu-se ao software ArcGis 9.2 e converteu-se o mapa do tipo de solo (Atlas do Ambiente) do distrito de Aveiro para o formato txt e posteriormente, com a ferramenta Excel foram atribuídas as concentrações referidas na Tabela 4.2 para as diferentes pedologias existentes.



O mapa de concentração de mercúrio no solo apresenta-se na forma de txt (matriz de 177 linhas por 117 colunas) com uma resolução de célula de 0,25 km².

Tabela 4.2 - Concentrações de mercúrio consoante o tipo de solo (Geochemical Atlas of Europe).

Nome	Sub-nome	Especificação	Concentração (ng·g ⁻¹)
Fluvissoles	Fluvissoles êutricos	-	40
Regossolos	Regossolos dístricos	-	30
Rankers	Rankers	-	40
Solonchaks	Solonchaks	-	40
	gleizados		
Cambissolos	Cambissolos	Rochas eruptivas	10
	húmicos		
Cambissolos	Cambissolos	Xistos	400
	húmicos		
Cambissolos	Cambissolos	Xistos (associados a	400
	húmicos	Luvissolos, forte	
		influência atlântica)	
Cambissolos	Cambissolos	Xistos (associados a	400
	húmicos	Luvissolos, forte	
		influência atlântica)	
Cambissolos	Cambissolos	Xistos e quartzitos do	400
	húmicos	Ordovício (moderada	
		influência atlântica)	
Cambissolos	Cambissolos	Rochas sedimentares	30
	húmicos		
Cambissolos	Cambissolos	Rochas sedimentares	30
	êutricos		
Cambissolos	Cambissolos	-	40
	cálcicos		
Cambissolos	Cambissolos	-	40
	crómicos		
Podzois	Podzois órticos	associados a	40
		Cambissolos calcários	

Concentrações de mercúrio na água

No que diz respeito às concentrações de mercúrio na água, após a consulta de valores de mercúrio para este compartimento ambiental, optou-se por considerar os valores obtidos por Coelho *et al.*, 2005 (Figura 4.11) devido ao facto de neste estudo serem apresentadas concentrações de mercúrio em vários pontos da Ria, demonstrando a variação espacial destas. Como se observa, a distribuição de Hg na ria de Aveiro na coluna de água é muito variável apresentando um gradiente de concentrações significativo entre a zona mais contaminada e a zona mais afastada (Coelho *et al.*, 2005, 2008).

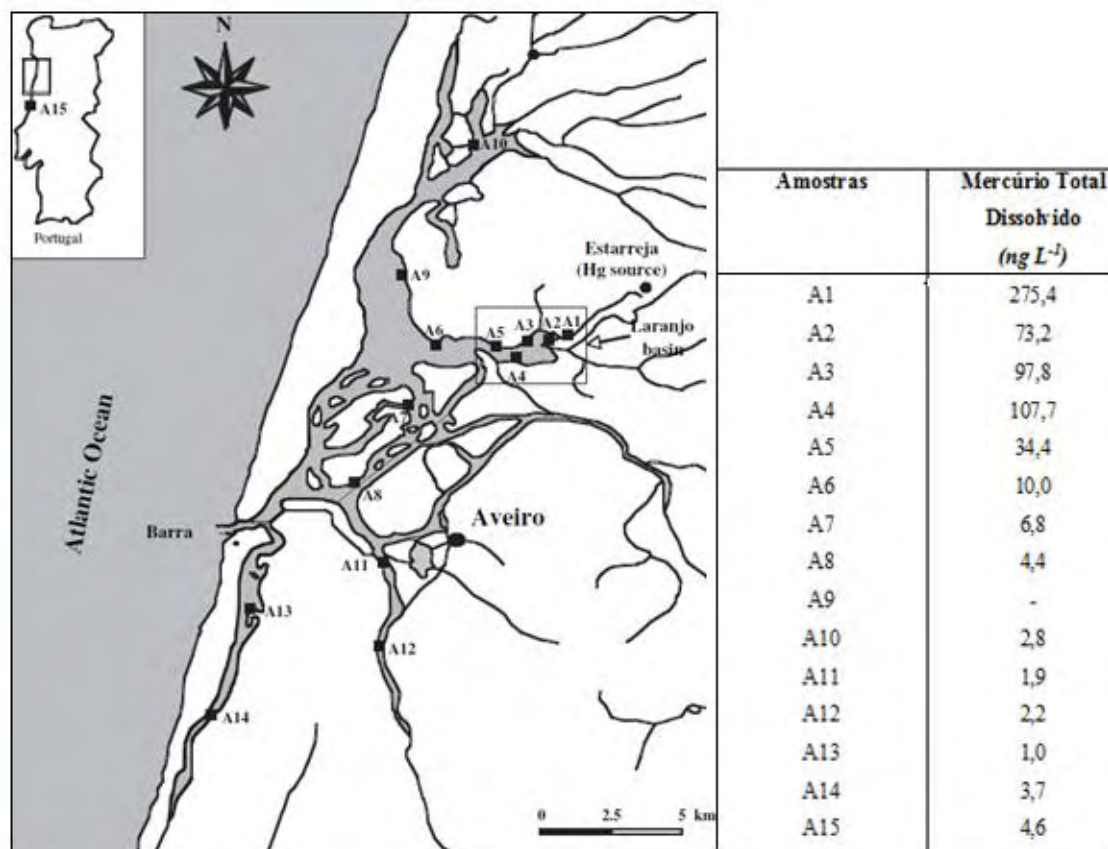


Figura 4.11 – Concentrações de mercúrio total dissolvido em vários pontos de amostragem na ria de Aveiro (Adaptado: Coelho *et al.*, 2005).

A partir das concentrações apresentadas na Figura 4.11 e considerando que o mercúrio gasoso dissolvido está presente em concentrações de cerca de 10% do mercúrio total dissolvido, obtiveram-se valores médios de concentração para quatro zonas da Ria (Figura 4.12).

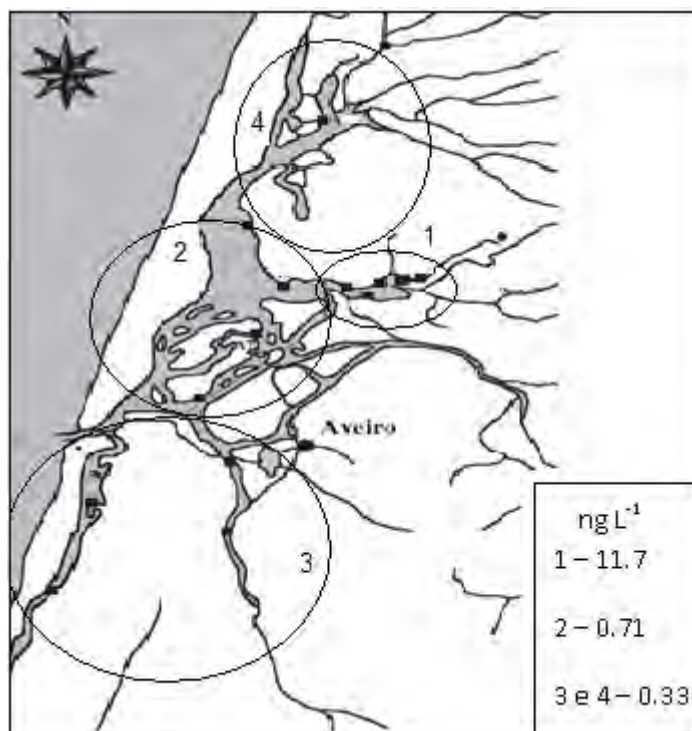


Figura 4.12 - Concentrações médias de Hg^0 na ria de Aveiro.

Para os locais da área de estudo onde não existem dados de concentração de mercúrio na água, foi atribuída uma concentração de 0.33 ng L^{-1} . Esta concentração foi considerada devido ao facto de ser baixa traduzindo assim as concentrações que podem ocorrer nas restantes massas de água. Para além disso vai de encontro a valores de concentração de Hg^0 em estudos referenciados em Park *et al.*, 2008.

À semelhança das concentrações no solo, também aqui se elaborou um mapa com as concentrações de mercúrio na água com as mesmas características referidas anteriormente.

4.1.2.4 Valores de Índice de Área Foliar (LAI)

Seguidamente são apresentados os valores de LAI (Tabela 4.3), estes entram no programa na forma de mapa para cada mês. Os valores utilizados são os mesmo que foram utilizados por Guenther *et al.*, 2006 no cálculo da emissão de isoprenos usando um modelo de emissão de gases e aerossóis provenientes das fontes naturais. Os dados de LAI podem ser obtidos online em “Community Data Portal”.

**Tabela 4.3** – Valores mensais de Índice de Área Foliar.

Categoria/Mês	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Culturas anuais de sequeiro	2,02	2,01	2,17	1,67	1,27	1,77	2,48	2,49	2,48	1,55	1,95	2,35
Culturas anuais de regadio	2,18	2,24	2,50	2,94	2,02	1,45	2,62	3,32	2,62	1,66	2,32	2,93
Arrozais	0,82	0,86	1,36	1,84	2,56	2,48	2,74	2,64	2,74	1,66	1,20	1,36
Vinhas	2,21	2,36	2,78	2,37	2,52	2,62	3,00	3,18	3,00	2,56	2,36	2,57
Olivais	2,68	2,16	2,47	2,23	2,91	2,71	2,49	2,59	2,49	2,19	1,89	1,91
Pastagens	1,68	2,28	2,05	2,31	3,35	3,01	3,57	3,59	3,57	2,53	1,58	2,26
Culturas anuais associadas às culturas permanentes	2,51	2,26	2,98	2,82	4,06	3,90	4,16	4,42	4,20	3,33	2,28	3,63
Sistemas culturais e parcelares complexos	1,06	1,62	2,69	3,33	4,29	3,33	4,05	4,15	4,05	3,01	1,50	2,22
Agricultura com espaços naturais	2,51	1,83	2,43	2,43	3,15	3,05	2,99	3,13	3,31	2,91	2,51	2,30
Florestas de folhosas	2,19	2,14	2,88	2,62	3,84	3,22	3,86	4,24	3,86	2,67	2,83	2,70
Florestas de resinosas	2,37	2,32	2,78	2,84	2,62	2,82	3,10	3,47	3,10	2,20	2,12	2,60
Florestas mistas	2,33	1,96	3,14	2,80	2,31	3,08	3,63	3,56	3,82	2,40	2,74	2,58
Pastagens naturais	1,49	1,17	2,25	2,42	3,77	2,78	3,28	3,38	3,27	2,21	1,73	2,12
Matos	2,62	2,77	2,51	2,77	3,58	3,74	3,20	3,42	3,54	2,27	2,83	2,91
Espços florestais degradados, cortes e novas plantações	2,35	3,11	1,96	2,00	2,57	2,45	2,84	2,77	2,84	3,64	1,48	3,31
Vegetação esparsa	1,12	0,98	0,92	0,92	1,30	1,45	1,32	1,20	1,32	1,06	1,22	1,40



5 Resultados e discussão

Os cálculos das emissões naturais de mercúrio para atmosfera foram efectuados com o auxílio das ferramentas Excel e Fortran. Foram criados cinco programas de cálculo de emissões naturais de mercúrio em linguagem Fortran, quatro para os vários sectores ambientais (solo descoberto, solo com vegetação, água e vegetação) e um para compilação de dados.

Após a implementação da metodologia de cálculo ao caso de estudo, foram obtidos os fluxos de mercúrio provenientes de fontes naturais. Seguidamente serão apresentados os resultados e será feita uma análise à distribuição temporal e espacial das emissões na área de estudo, assim como às emissões totais obtidas.

5.1 Variação temporal dos fluxos de mercúrio

5.1.1 Fluxos de mercúrio água/atmosfera

Na Figura 5.1 encontra-se o gráfico relativo à variação dos fluxos médios mensais de mercúrio do sector aquático para a atmosfera. Verificou-se que as emissões de mercúrio mais elevadas foram estimadas nos meses de Março e de Outubro com valores de $47.66 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e $58.33 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ respectivamente. Os fluxos mais baixos foram estimados no mês de Janeiro com um valor de $21.37 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Analisando os resultados obtidos e os dados de velocidade do vento e temperatura da água, verificou-se que os fluxos são mais elevados quando ocorrem maiores velocidades do vento. Perante este facto, testou-se a sensibilidade dos fluxos de mercúrio quando se variavam os valores de velocidade do vento e temperatura da água, tendo-se verificado que a velocidade do vento provoca maiores alterações nos fluxos que a temperatura da água. Com o aumento da temperatura da água, o coeficiente de transferência de massa diminui levando a uma diminuição das emissões. Por outro lado, o aumento da velocidade do vento provoca um aumento nos fluxos de mercúrio da água para a atmosfera. Os maiores fluxos de mercúrio no mês de Março e Outubro, devem-se ao facto de ocorrerem velocidades do vento mais elevadas com maior frequência durante estes meses. Analisando a ordem de grandeza dos valores obtidos, constatou-se que estes são elevados quando comparados com valores obtidos por Gardfeldt, 2001 para a costa Sueca ($0-8.8 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) e por Pirrone *et al.*, 2008 para um estuário na Bélgica ($5.8 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$). Por outro lado os valores obtidos vão de encontro aos



valores obtidos por Feng *et al.*, 2004 ($0.05 - 43.2 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) para o reservatório de Baihua na China e aos obtidos por Pirrone *et al.*, 2008 para lagos na Suécia ($20.5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$). Os fluxos elevados deste compartimento ambiental devem-se aos altos níveis de contaminação que se fazem sentir na Ria de Aveiro, mais concretamente no largo do Laranjo que sofreu contínuas descargas de mercúrio de uma indústria cloro alcalis, existente em Estarreja. Por outro lado, o facto de se utilizar a mesma concentração de mercúrio na água para todo o ano no cálculo dos fluxos, pode provocar um erro por excesso nos valores obtidos uma vez que as concentrações podem variar diariamente por influência de parâmetros físico-químicos e com o ciclo de marés. As concentrações são maiores em situação de baixa-mar, à medida que a maré vai enchendo vai ocorrendo o efeito de diluição que leva à diminuição das concentrações na coluna de água (Ramalhosa, 2002).

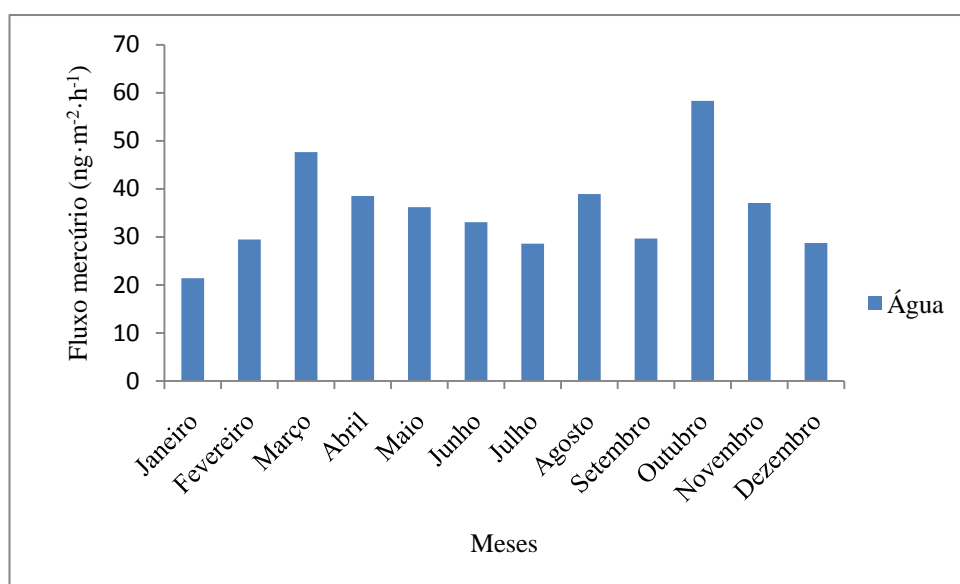


Figura 5.1 – Fluxos médios mensais de mercúrio da água no distrito de Aveiro para a atmosfera.

5.1.2 Fluxos de mercúrio solo descoberto/atmosfera

Na Figura 5.2 observar-se a variação das emissões médias mensais de mercúrio provenientes do solo desprovido de vegetação. Verificou-se que os fluxos variam ao longo do ano, constatando-se que as emissões começam a aumentar no mês de Março, atingindo um máximo no mês de Julho com um valor de $1.71 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. A partir deste as emissões voltam a diminuir progressivamente até ao mês de Dezembro onde juntamente com os meses de Janeiro e Fevereiro se encontram os fluxos mais baixos de 0.19, 0.15 e $0.16 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ respectivamente. As emissões de mercúrio para este compartimento ambiental demonstram uma dependência da temperatura do solo, verificando-se um aumento das



emissões com aumento da temperatura do solo e vice-versa. Analisando a ordem de grandeza dos valores obtidos, verificou-se que estes vão de encontro a valores obtidos por Frescholtz & Gustin, 2003 ($<1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1} - 364 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), que demonstram uma grande variação, consoante a concentração de mercúrio no solo e aos valores obtidos por Gbor *et al.*, 2006 para solo agrícola ($1\text{-}2.5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$). Uma vez que no presente caso de estudo foram consideradas as mesmas concentrações de mercúrio no solo para todo o ano em estudo, a variação nos fluxos deve-se unicamente às variações da temperatura do solo.

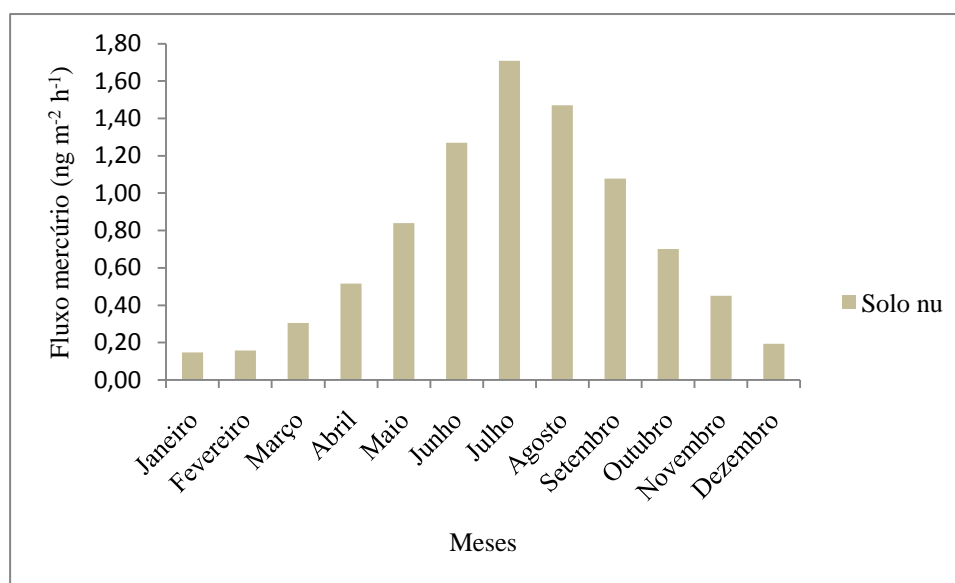


Figura 5.2 – Fluxos médios mensais de mercúrio provenientes do solo descoberto no distrito de Aveiro.

5.1.3 Fluxos mercúrio solo sob vegetação/atmosfera

Na Figura 5.3 observar-se a evolução temporal das emissões médias mensais de mercúrio a partir do solo sob a vegetação. Constatou-se que não existe uma grande variação dos valores de emissão ao longo do ano, observando-se os valores mais elevados em Maio e Junho com fluxos de aproximadamente $1.23 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e o mais baixo em Dezembro com um valor de $1.17 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Os valores obtidos são superiores aos obtidos para o solo nu à excepção dos meses de Junho Julho, Agosto e Setembro que apresentam fluxos mais elevados para o solo descoberto. Comparando os valores obtidos com emissões reportadas na bibliografia para solos florestais, verifica-se que os valores obtidos são da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos por Carpi & Lindberg, 1998 ($2\text{-}7 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) e por Zhang & Lindberg, 1999 ($1.4 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$). Os valores de emissão do solo com vegetação demonstram uma dependência da radiação solar e dos valores de LAI. Uma vez que não se



verificam grandes variações de LAI, a radiação solar é o factor de maior importância. Assim, em geral verificou-se que os fluxos mais elevados ocorrem nos meses em que há maior intensidade de radiação solar.

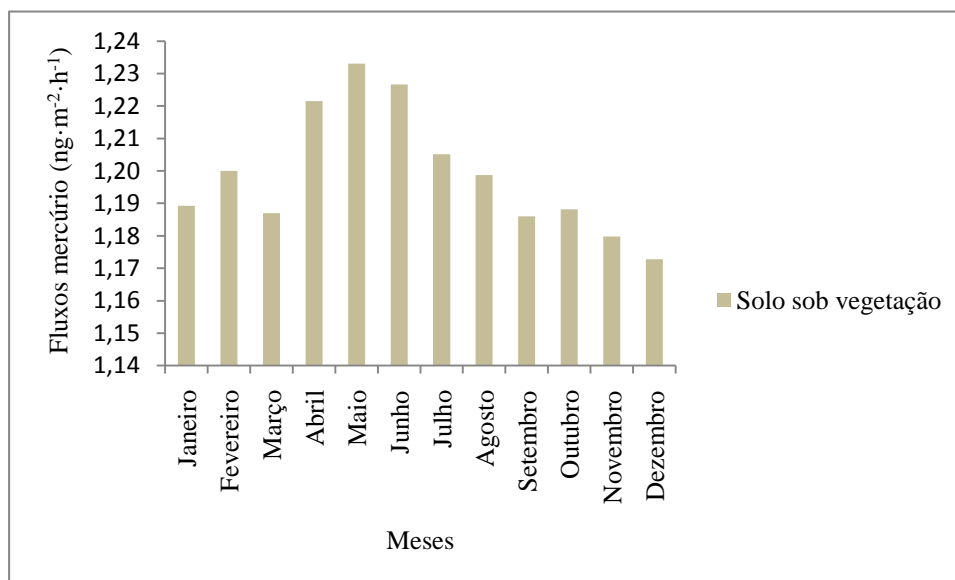


Figura 5.3 – Fluxos médios mensais de mercúrio provenientes do solo sob a vegetação no distrito de Aveiro.

5.1.4 Fluxos de mercúrio vegetação/atmosfera

Na Figura 5.4 podem-se observar os fluxos médios mensais de mercúrio para atmosfera provenientes da vegetação, verificando-se que os valores mais elevados ocorrem no Verão, com um máximo no mês de Julho ($3.83 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) e os valores mais baixos a ocorrerem durante o Inverno com valores de 0.71, 0.62 e $0.60 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ para os meses de Outubro, Dezembro e Janeiro respectivamente. Os valores obtidos são da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos Gbor *et al.*, 2006 e Lindberg *et al.*, 1998 para floresta, 1 a $11 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ e 1 a $35 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ respectivamente. Os maiores fluxos de mercúrio observados nos meses mais quentes devem-se ao facto da maior transpiração das plantas durante este período. Pelo contrário quando a taxa de transpiração é baixa, os fluxos também são mais baixos, uma vez que o mercúrio é difundido para a atmosfera através dos estomas das plantas juntamente com o vapor de água.

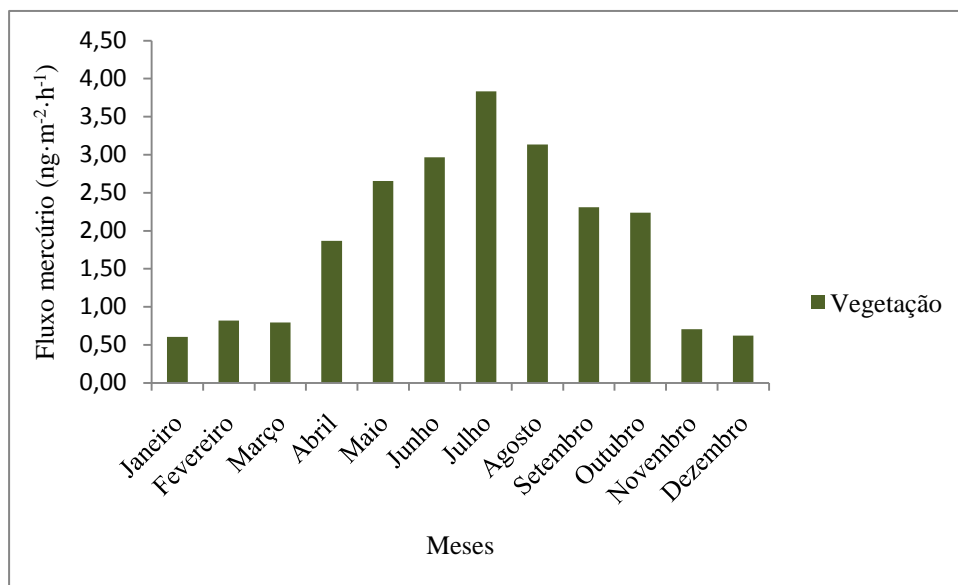


Figura 5.4 – Fluxos médios mensais de mercúrio provenientes da vegetação no distrito de Aveiro.

Analisando os fluxos provenientes dos vários compartimentos ambientais, verificou-se que à excepção das emissões provenientes da água, os maiores fluxos dão-se essencialmente entre Abril e Outubro.



5.2 Variação espacial dos fluxos de mercúrio

Através da Figura 5.5 observa-se a variação espacial das emissões totais de mercúrio por fontes naturais para a atmosfera numa resolução de 500x500 m no ano de 2006. Os valores dos fluxos variam entre 0 e 10 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ na quase totalidade do território à excepção de parte da Ria de Aveiro, que demonstra valores na ordem dos 120 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Estes valores são obtidos para uma área fortemente contaminada na proximidade do complexo químico de Estarreja. Verificou-se que as emissões mais elevadas, sem considerar as emissões da água, ocorrem na zona mais interior do distrito, onde os níveis de mercúrio no solo são mais elevados devido à geologia local. Por outro lado, na zona litoral os níveis de mercúrio nos solos são mais baixos, verificando-se que os fluxos de mercúrio apresentam valores mais baixos.

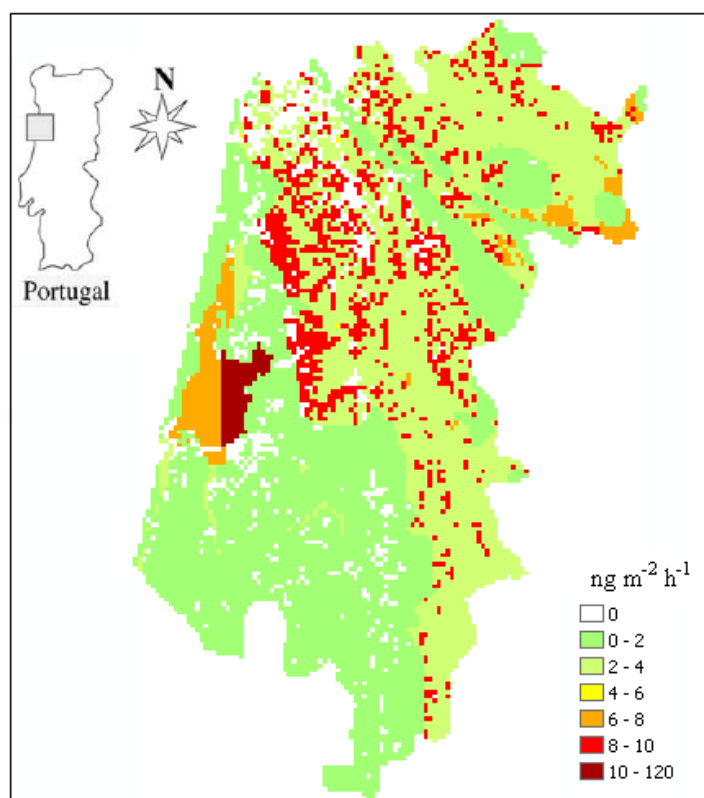


Figura 5.5 – Distribuição espacial das emissões totais de mercúrio no distrito de Aveiro no ano de 2006 ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$).

Os resultados obtidos podem ser importantes para utilização como dados de entrada em modelos de dispersão. Num estudo efectuado por Gbor *et al.*, 2007, concluiu-se que a inclusão das emissões naturais num modelo de cálculo de concentrações de mercúrio na atmosfera melhorou a correlação com medições efectuadas de forma significativa, especialmente nos meses de Verão em que as emissões naturais são mais elevadas.



5.3 Emissões totais no distrito de Aveiro

Seguidamente são apresentados os resultados relativos às emissões totais de mercúrio no distrito de Aveiro. As emissões totais foram calculadas tendo em conta os fluxos de mercúrio por unidade área e a área total de cada compartimento ambiental presente no distrito de Aveiro.

Na Figura 5.6, observa-se que os compartimentos ambientais que mais contribuem para as emissões naturais de mercúrio no distrito de Aveiro são a água e a vegetação.

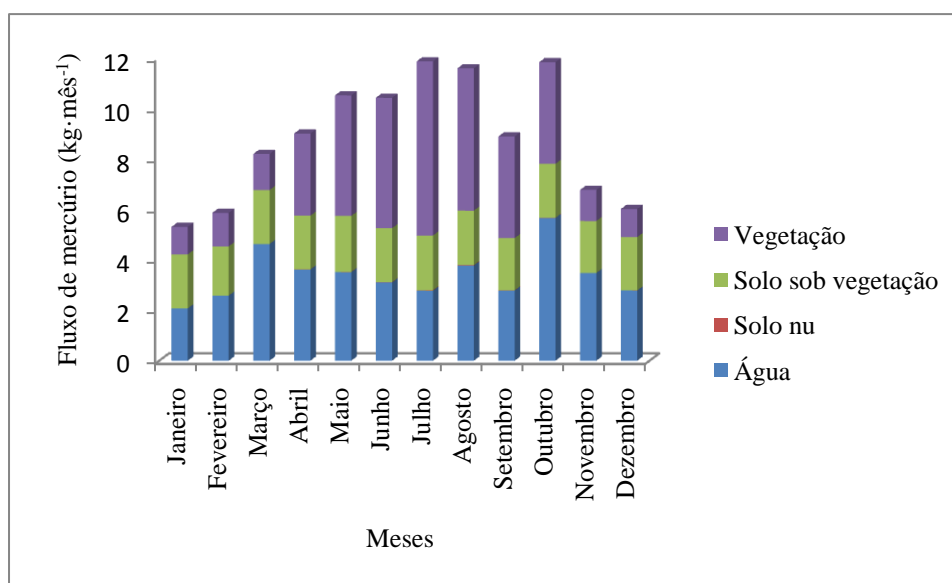


Figura 5.6 – Contribuição mensal dos vários compartimentos para os fluxos totais de mercúrio no distrito de Aveiro.

Na Tabela 5.1 apresentam-se os fluxos totais mensais e o total anual emitido pelas fontes naturais no distrito de Aveiro, verificando-se que as emissões mais altas ocorreram no mês de Julho e as mais baixas no mês de Janeiro.

Tabela 5.1 – Fluxos totais mensais e total anual de mercúrio para a atmosfera no distrito de Aveiro (kg).

	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Total anual
Total	5.3	5.9	8.2	9.0	10.5	10.4	11.9	11.6	8.9	11.8	6.8	6.0	106.34

No ano de 2006 no distrito de Aveiro a contribuição das emissões de mercúrio para a atmosfera por fontes naturais foi de 106.34 kg. De modo a se poder comparar o valor obtido com as emissões antropogénicas no distrito de Aveiro foi consultado o relatório informativo de 2009 submetido no âmbito da Convenção sobre Poluição Atmosférica



Transfronteira a Longa Distância (CLRTAP). Neste relatório as emissões antropogénicas são apenas apresentadas por tipo de fontes emissoras sendo apresentado um total de 3 ton de mercúrio emitido para a atmosfera em Portugal no ano de 2006. Adicionalmente, foi consultado o relatório “Alocação Espacial de Emissões” que apresenta a distribuição das emissões atmosféricas por concelho relativamente ao ano de 2007. No entanto verificou-se que nos concelhos do distrito de Aveiro não estão definidos valores de emissões de mercúrio para a atmosfera. Desta forma não foi possível efectuar a comparação dos valores de emissão de mercúrio obtidos no âmbito do presente trabalho para as fontes naturais com as emissões antropogénicas do inventário nacional.

Assim, foi consultado o mapa de distribuição espacial de emissões antropogénicas em Portugal com informação relativa às emissões totais de 2007 em $\text{g}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{ano}^{-1}$ estimadas pelo Meteorological Synthesizing Centre – East (Figura 5.7) com uma resolução espacial de $50\times 50\text{ km}^2$.

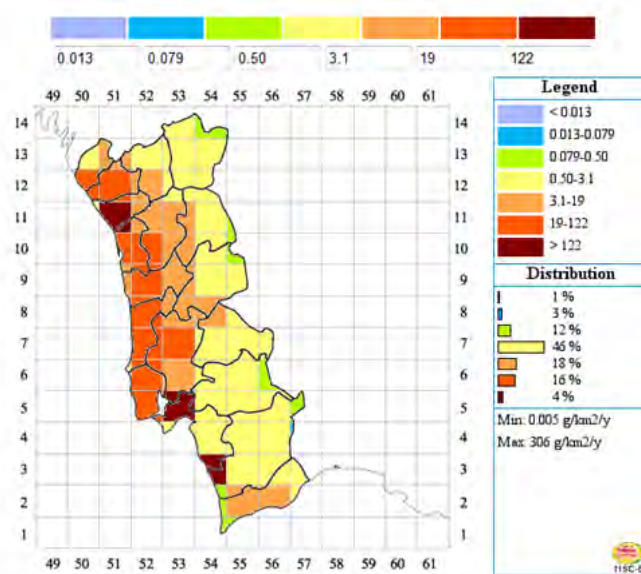


Figura 5.7 – Distribuição espacial das emissões antropogénicas de mercúrio em Portugal no ano de 2007 (Fonte: Meteorological Synthesizing Centre – East).

Verifica-se através da Figura 5.7 que as emissões no distrito de Aveiro variam predominantemente entre 19 e $122\text{ g}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{ano}^{-1}$.

Sendo a área do distrito de Aveiro de 2808 km^2 e através da informação disponível no mapa estimou-se que o valor total de emissões de mercúrio por fontes antropogénicas no distrito de Aveiro encontra-se entre 8.70 e $342.58\text{ kg}\cdot\text{ano}^{-1}$. Deste modo, verificou-se que as emissões de mercúrio por fontes naturais para a atmosfera (estimados em 106.34 kg) apresentam um contributo significativo no saldo total deste poluente para a atmosfera.



6 Conclusões

O presente trabalho vem responder à necessidade de quantificar as emissões naturais de mercúrio para a atmosfera, constatando-se acerca da importância destas. Baseado na pesquisa bibliográfica e nos dados disponíveis foi definida a metodologia para quantificar as emissões naturais de mercúrio dos vários compartimentos ambientais. A metodologia foi aplicada a um local de estudo que foi escolhido devido à existência de locais contaminados por mercúrio. Apesar das dificuldades inerentes ao cálculo dos fluxos de mercúrio devido à falta de informação, a presente investigação permitiu quantificar os fluxos de mercúrio para a atmosfera por fontes naturais assim como analisar a sua variação espacial e temporal no domínio seleccionado como caso de estudo.

As emissões de mercúrio provenientes do compartimento aquático são influenciadas pela temperatura da água, concentrações de MGD e pela velocidade do vento, tendo sido considerados no cálculo dados horários com excepção das concentrações de MGD. As variações temporais de MGD não foram consideradas devido à falta de informação tendo sido considerados apenas valores de medições de mercúrio efectuados na Ria de Aveiro reportados na bibliografia. A utilização de valores fixos de concentrações de mercúrio foi um factor limitante no cálculo das emissões de mercúrio para a atmosfera deste compartimento ambiental. Tendo em conta a metodologia utilizada, concluiu-se que as variações da velocidade do vento influenciam mais os fluxos de Hg^0 para a atmosfera do que a variação da temperatura da água. Os valores médios mensais obtidos variam de 21.4 a $58.3 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, concluindo-se que são elevados devido à contaminação da Ria de Aveiro, mais concretamente o largo do Laranjo. Estes são superiores aos valores obtidos em estudos realizados por Gardfeld, 2001 e Pirrone *et al.*, 2008, por outro lado mostram-se da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos por Feng *et al.*, 2003 e dos valores de medições pontuais efectuadas no largo do Laranjo por Cascão, 2007.

No cálculo das emissões de mercúrio provenientes do solo foram considerados os dados médios diários de temperatura do solo, os dados horários de radiação solar e dados de concentração de mercúrio no solo reportados na bibliografia.

Em relação aos fluxos de mercúrio obtidos para o solo sem vegetação, concluiu-se que com a metodologia de cálculo aplicada, estes variam directamente com a temperatura do



solo, encontrando-se os valores mais elevados nos meses de Verão e os mais baixos nos meses de Inverno. O máximo é atingido no mês de Julho e o mínimo no mês de Janeiro com valores de 1.7 e $0.15 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ respectivamente. Os valores obtidos vão de encontro aos fluxos de mercúrio para baixas concentrações de Hg no solo, referenciados na bibliografia (Frescholtz & Gustin, 2003).

Para os valores obtidos do solo sob a vegetação, concluiu-se que a presença de vegetação influencia os fluxos de mercúrio para a atmosfera. Estes variam com a radiação solar que atravessa a vegetação e atinge o solo, ocorrendo o seu máximo quando a intensidade de radiação é mais elevada. Os valores obtidos vão de encontro a valores obtidos em trabalhos reportados na bibliografia (Carpi & Lindberg, 1998; Zhang & Lindberg, 1999) variando entre 1.17 e $1.23 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.

A utilização de dados de concentração de mercúrio no solo sem variação temporal é a única limitação a apontar para o cálculo das emissões neste compartimento ambiental.

No que concerne ao cálculo dos fluxos de mercúrio pela vegetação foram considerados os dados horários de temperatura do ar, humidade relativa, velocidade do vento e radiação solar, dados de concentração de mercúrio no solo e informação relativa à cobertura do solo no local estudado. Após a análise da variação temporal, concluiu-se que estes estão directamente relacionados com a transpiração dos cobertos sendo esta mais elevada nos meses mais quentes e inferior nos meses frios, levando assim à ocorrência de fluxos mais elevados quando os valores de transpiração também o são e vice-versa. Os valores médios mensais obtidos variam de 0.60 a $3.83 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ sendo da mesma ordem de grandeza a valores obtidos em estudos referenciados na bibliografia (Gbor *et al.*, 2006; Lindberg *et al.*, 1998), concluindo-se assim acerca da fiabilidade destes. Também aqui, à semelhança dos cálculos efectuados para o solo, foram consideradas as concentrações no solo sem variação temporal.

Através do trabalho realizado concluiu-se que no distrito de Aveiro as fontes naturais que mais contribuem para o saldo total de mercúrio para a atmosfera são a vegetação e a água. A contribuição do solo é mais pequena sendo mesmo praticamente nula para o solo sem vegetação. Concluiu-se que à excepção do sector aquático, as emissões mais elevadas ocorrem entre Abril e Outubro. As emissões totais anuais de mercúrio por fontes naturais no ano de 2006 para o caso de estudo foram de 106.34 kg . Comparando este valor com o



total anual emitido por fontes antropogénicas no distrito de Aveiro em 2007 (8.70 a 342.58 kg), concluiu-se que as emissões por fontes naturais desempenham um importante contributo no saldo total de mercúrio para a atmosfera.

De um modo geral conclui-se que as emissões de mercúrio por fontes naturais para a atmosfera são influenciadas pelos níveis de mercúrio existentes em cada compartimento ambiental, sendo importante identificar zonas contaminadas onde se podem verificar grandes diferenças nas quantidades de mercúrio emitidas. As condições meteorológicas e as temperaturas da água e solo também provocam diferenças nos fluxos naturais de mercúrio para a atmosfera.

No âmbito do trabalho efectuado foi possível analisar a variação espacial das emissões de mercúrio para a atmosfera no distrito de Aveiro, tendo-se obtido, com recurso ao software ArcGis, um mapa com uma resolução de 0.25 km². Os resultados obtidos podem ser importantes para utilização como dados de entrada em modelos de dispersão permitindo melhorar de forma significativa a correlação com dados de medições, especialmente nos meses de Verão em que as emissões naturais são mais elevadas.

Para trabalhos futuros uma melhoria a fazer seria a consideração da variação das concentrações de mercúrio nos vários compartimentos ambientais ao longo do ano, principalmente no sector aquático onde as concentrações de mercúrio gasoso dissolvido são sujeitas a maior variação. Adicionalmente ao já referido, torna-se igualmente de extrema relevância referir que a quantificação dos fluxos de mercúrio da queima de biomassa também é um aspecto que se deve considerar. Finalmente, mas não de menor importância, no caso de estudo apenas foram considerados os dados meteorológicos de uma estação o que para o presente estudo não constitui uma limitação por se tratar de uma área não muito extensa, contudo numa perspectiva futura em que sejam efectuados os cálculos para todo o território nacional deverá ser considerada a variação espacial dos parâmetros meteorológicos.



Bibliografia

- Abreu, S. N., Pereira, E., Vale, C., & Duarte, A. C., 2000. Accumulation of mercury in sea bass from a contaminated lagoon (Ria de Aveiro, Portugal). *Marine Pollution Bulletin* 40(4), 293–297.
- Allen, R., Pereira, L., Raes, D. and Smith, M., 1998. Guidelines for computing crop water requirement-FAO irrigation and drainage paper 56, FAO-Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
- AMAP/UNEP, 2008. Technical Background Report to the Global Atmospheric Mercury Assessment. Arctic Monitoring and Assessment Programme/UNEP Chemicals Branch. 159pp.
- Amyot, M., Mierle, G., Lean, D. and McQueen, D., 1994. Sunlight-Induced Formation of Dissolved Gaseous Mercury in Lake Waters. *Environmental Science & Technology* 28, 2366-2371.
- Andrew, A.W., Nriagu, J.O., 1979. Global Cycle of Mercury, In: Nriagu, J.O. (Eds.), *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*, Holland Biomedical Press, Netherlands, pp. 1-21
- Ahn, M.C., Kim, B., Holsen, T.M., Yi, S.M., Han, Y.J., 2009. Factors influencing concentrations of dissolved gaseous mercury (DGM) and total mercury (TM) in an artificial reservoir. *Environmental Pollution* 1–9.
- APA, 2009. Inventário Nacional (INERPA).
<http://www.apambiente.pt/politicasambiente/Ar/InventarioNacional/Paginas/default.aspx>
(Consultado em Setembro de 2009).
- Ariya, P. A., A. Khalizov, and A. Gidas., 2002. Reactions of Gaseous Mercury with Atomic and Molecular Halogens: Kinetics, Product Studies, and Atmospheric Implications. *Journal of Physical Chemistry* 106 (32), 7310-7320.
- Ariya, P.A., Peterson, K., Snider, G., Amyot, M., 2008. Mercury Chemical Transformation in the Gas, Aqueous and Heterogeneous Phases: State-Of-The-Art Science and



- Uncertainties. In: Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Measurements, models and policy implications (Pirrone N. and Mason R. Eds.), UNEP, 2008.
- Azevedo, F.A., 2003. Toxicologia do mercúrio. RIMA. São Paulo. 274 pp.
- Bravo, A. G., Loizeau, J. L., Ancey, L., Ungureanu, G., Dominik, J., 2009. Historical record of mercury contamination in sediments from the Babeni Reservoir in the Olt River, Romania. *Environ Sci Pollut Res* 16 (Suppl 1), S66–S75.
- Brosset, C., 1987. The behavior of mercury in the physical environment. *Water, Air, and Soil Pollution* 34, 145-166.
- Brutsaert, W., 1979. Heat and Mass-Transfer to and from Surfaces with Dense Vegetation Or Similar Permeable Roughness. *Boundary-Layer Meteorology* 16(3), 365-388.
- Bullock, O. and Brehme, K., 2002. Atmospheric mercury simulation using the CMAQ model: formulation description and analysis of wet deposition results. *Atmospheric Environment* 36(13), 2135-2146.
- Cachada, A., Rodrigues, S.M., Miro, C., Silva, E.F., Pereira, E., Duarte, A.C., 2008. Controlling factors and environmental implications of mercury contamination in urban and agricultural soils under a long-term influence of a chlor-alkali plant in the North-West Portugal. *Environment Geology* 57, 91-98.
- Carapeto, C., 1999. “Poluição das Águas”, Universidade Aberta.
- Calhoun, J. A. and Prestbo, E.: Kinetic study of the gas phase oxidation of elemental mercury by molecular chlorine., 2001. Report available from Frontier Geosciences inc., 414 Pontius Avenue N., Seattle, WA 98109.
- Carpi, A., 1997. Mercury from combustion sources: A review of the chemical species emitted and their transport in the atmosphere. *Water Air and Soil Pollution* 98(3-4), 241-254.



- Carpi, A., and Lindberg S.E., 1997. Sunlight-Mediated Emission of Elemental Mercury from Soil Amended with Municipal Sewage Sludge. *Environmental Science and Technology* 31(7), 2085-2091.
- Carpi, A., and Lindberg, S.E., 1998. Application of a teflon dynamic flux chamber for quantifying soil mercury flux: Tests and results over background soil. *Environmental Science and Technology* 32 (6), 873-882.
- Cascão, P., 2007. Avaliação dos Fluxos de mercúrio para a Atmosfera numa Zona Contaminada, Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- Clima de Portugal continental:
<http://www.meteo.pt/pt/areaeducativa/otempo.eoclima/clima.pt/index.html>.
(Consultado em Setembro de 2009).
- Coelho, J.P., Pereira, M.E., Duarte, A., Pardal, M.A., 2005. Macroalgae response to a mercury contamination gradient in a temperat coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal). *Estuarine Coastal and Shelf Science* 65, 492-500.
- Coelho, J.P., Reis, A.T., Ventura, S., Pereira, M.E., Duarte, A.C., Pardal, M.A., 2008. Pattern and pathways for mercury lifespan bioaccumulation in *Carcinus maenas*. *Marine Pollution Bulletin* 56, 1104-1110.
- Community Data Portal - University Corporation for Atmospheric Research:
<http://cdp.ucar.edu/browse/browse.htm?uri=http%3a%2f%2fdataportal.ucar.edu%2fmetadata%2facd%2fsoftware%2fmegan%2fmegan.thredds.xml> (Consultado em Setembro de 2009).
- Corine Land Cover. http://194.79.68.18/corine_lc/ (Consultado em Julho de 2009).
- Cossa D., Coquery M., Gobeil C., Martin J.M., 1996. Mercury fluxes at the ocean margins. In *Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances*, pp. 229-247. Ed. by W. Baeyens *et al.* Kluwer Academic Publishers.



- Dastoor, A. P., Davignon, D., 2008. Global Mercury Modelling at Environment Canada. Chapter 17. In: Interim Report of the UNEP Global Partnership on Atmospheric Mercury Transport and Fate Research. (Pirrone, N. and Mason, R. Eds), UNEP, 2008.
- Dickinson, R., 1983. Land surface processes and climate-surface albedos and energy balance. *Advances in Geophysics* Vol. 25, Academic Press, 305-353.
- Dill, C., Kuiken, T., Zhang, H., Ensor, M., 2006. Diurnal variation of dissolved gaseous mercury (DGM) levels in a southern reservoir lake (Tennessee, USA) in relation to solar radiation. *Science of the Total Environment* 357, 176-193.
- EMEP, MSC-E Technical Report., 2002. Modelling of Mercury Hemispheric Transport and Depositions. June 2002.
- EMEP, MSC-E Technical Report., 2009. Heavy Metals: Transboundary Pollution of the Environment. June 2009.
- Engle M.A., Gustin M.S., Zhang H., 2001. Quantifying natural source mercury emissions from the Ivanhoe Mining District, north-central Nevada, USA. *Atmospheric Environment* 35, 3987-3997.
- Fantozzi, L., Ferrara, R., Frontini, F.P., Dini, F., 2009. Dissolved gaseous mercury production in the dark: Evidence for the fundamental role of bacteria in different types of Mediterranean water bodies. *Science of the Total Environment* 407, 917-924.
- Feliciano, M.J.S., 2001. Deposição Seca de Poluentes Gasosos em Ecossistemas do Sul a Europa: Medição e Parametrização. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências Aplicadas ao Ambiente. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- Feng, X., Yan, H., Wang, S., Qiu, G., Tang, S., Shang, L., Dai, Q., Hou, Y., 2004. "Seasonal variation of gaseous mercury exchange rate between air and water surface over Baihua reservoir, Guizhou, China". *Atmospheric Environment* 38, 4721-4732.



- Ferrara R., Maserti B.E., Andersson M., Edner H., Ragnarson P., Svanberg S., 1997. Mercury degassing rate from mineralized areas in the Mediterranean basin. *Water, Air and Soil Pollution* 93, 59-66.
- Fitzgerald, W. and Clarkson, T., 1991. Mercury and Monomethylmercury Present and Future Concerns. *Environmental Health Perspectives* 96, 159-166.
- Frescholtz, T. and Gustin, M., 2003. Soil and foliar mercury emission as a function of soil concentration. *Water Air and Soil Pollution* 155(1-4), 223-237.
- Friedli H.R., Arellano A.F. Jr., Cinnirella S., Pirrone N., 2008. Mercury emissions from global biomass burning: spatial and temporal distribution. In: *Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Measurements, models and policy implications* (Pirrone N. and Mason R. Eds.), UNEP, 2008.
- Gabriel, M. and Wiliamson, D., 2004. Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment. *Environmental Geochemistry and Health* 26, 421–434.
- Garcia, E., Poulain, A., Amyot, M., Ariya, A., 2005. Diel variations in photoinduced oxidation of Hg^0 in freshwater. *Chemosphere* 59, 977–981.
- Gardfeldt, K., Feng, X., Sommar, J., Lindqvist, O., 2001. Total gaseous mercury exchange between air and water at river and sea surfaces in Swedish coastal regions. *Atmospheric Environment* 35, 3027–3038.
- Garrat, J.R., Hicks, B.B., 1973. Momentum, heat and water vapour transfer to and from natural and artificial surface. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 99, 680-687.
- Gbor, P.K., Wen, D., Meng, F., Yang, F., Zhang, B., Sloan, J.J., 2006. Improved model for mercury emission, transport and deposition. *Atmospheric Environment* 40, 973–983.
- Gbor, P.K., Wen, D., Meng, F., Yang, F., Zhang, B., Sloan, J.J., 2007. Modeling of mercury emission, transport and deposition in North America. *Atmospheric Environment* 41, 1135–1149.



- Geochemical Atlas of Europe :<http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/index.php>. (Consultado em Julho de 2009).
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I., Geron, C., 2006. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmospheric Chemistry Physics* 6, 3181–3210.
- Gustin, M. and S. Lindberg, 2005. Terrestrial Hg Fluxes: Is the Next Exchange Up, Down, or Neither?, in *Dynamics of Mercury Pollution on Regional and Global Scales*, N. Pirrone and K.R. Mahaffey, Editors. p. 241-259.
- Gustin, M.S., *et al.*, 2005. New insights into mercury exchange between air and substrate. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 69(10), A700-A700.
- Gustin, M.S., Lindberg, S.E., Weisberg, P.J., 2008. An update on the natural sources and sinks of atmospheric mercury. *Applied Geochemistry* 23, 482–493.
- Gustin, M.S., S.E. Lindberg, and M.A. Allan, 1999. Special Section: Constraining mercury emissions from naturally enriched surfaces: Assessment of methods and controlling parameters (Mercury Flux) - Preface. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 104(D17), 21829-21830.
- Hall, B. and N. Bloom, 1993. Report to EPRI, Palo Alto, CA, USA.
- Hall, B., 1995. The Gas-Phase Oxidation of Elemental Mercury by Ozone. *Water Air and Soil Pollution* 80, 301-315.
- Hankanson L., Nilson, A., Anderson, T., 1990. Mercury in the Swedish Mor Layer-linkages to mercury deposition and sources of emission. *Water, Air, Soil Pollution* 50(3-4), 311-29.
- Hedgecock I.M., Pirrone N., Trunfio G.A., Sprovieri F., 2006. Integrated mercury cycling, transport and air-water exchange (MECAWEx) model. *Journal of Geophysical Research* 111, (D20302).



- Hicks, B., Meyers, T. and Baldocchi, D., 1987. Sampling for Dry Deposition. Abstracts of Papers of the American Chemical Society 193, 21-ACSC.
- Hornbuckle, K. C., Jeremiason, J. D., Sweet, C.W., and Eisenreich, S. J. 1994. Seasonal variations in air-water exchange of polychlorinated biphenyls in Lake superior, Environmental Science Technology 28, 1491–1501.
- Hsi, H., Chen, S., Rostam-Abadi, M., Rood, M., son, C., Carey, T. and Chang, R., 1998. Preparation and evaluation of coal-derived activated carbons for removal of mercury vapor from simulated coal combustion flue gases. Energy & Fuels 12(6), 1061-1070.
- Hynes, A.J., Donohoue, D.L., Goodsite, M.E., Hedgecock, I.M., 2008. Our current understanding of major chemical and physical processes affecting mercury dynamics in the atmosphere and at the air-water/terrestrial interfaces. In: Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Measurements, models and policy implications (Pirrone N. and Mason R. Eds.), UNEP, 2008.
- Jaffe, D., Prestbo, E., Swartzendruber, P., Weiss-Penzias, P., Kato, P., Takami, A., Hatakeyama, S., Yoshizumi, K., 2005. Export of atmospheric mercury from Asia. Atmospheric Environment 38, 3029-3038.
- Jackson, T.A., 1998. Mercury in Aquatic Ecosystems. In: Langston, N.J., Bebianno, M.J., Metal Metabolism in Aquatic Enviroments. Chapman & Hall, Ecotoxicology Series, London, 77-139.
- Kim, J. P. and Fitzgerald, W. F., 1986. Sea-air partitioning of mercury in the equatorial Pacific Ocean. Science 231, 311–330.
- Lacerda, L.D., Malm, O., 2008. Contaminação por mercúrio em ecossistemas aquáticos: uma análise das áreas críticas. Estudos Avançados, 173-190.
- Lamborg, C., Hoyer, M., Keeler, G., Olmez, I. and Huang, Z., 1994. Mercury Pollution - Integration and Synthesis, CRC Press Inc., Florida.
- Lavrado, J., 2003. Distribuição e reactividade de mercúrio em sedimentos do estuário do Tejo, Relatório de estágio profissionalizante da licenciatura em Química



Tecnológica, Departamento de Química e Biologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa.

- Leemakers, M.; Galletti, S.; DE Galan, S.; Brion, N., and Baeyens, W., 2001. Mercury in the Southern North Sea and Scheldt estuary. *Marine Chemistry* 75, 229–248.
- Lin, C. and Pehkonen, S., 1999a. The chemistry of atmospheric mercury: a review. *Atmospheric Environment* 33 (13), 2067-2079.
- Lin, C. and Pehkonen, S., 1999b. Aqueous Phase Reactions of Mercury with free Radicals and Chlorine: Implications for Atmospheric Mercury Chemistry. *Chemosphere*, Vol. 38, No. 6, pp. 1253-1263.
- Lin, C.-J., Pehkonen, S.O., 1997. Aqueous free radical chemistry of mercury in the presence of iron oxides and ambient aerosol. *Atmospheric Environment* 31, 4125-4137.
- Lin, X. and Tao, Y., 2003: A numerical modelling study on regional mercury budget for eastern North America. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3, 535-548.
- Lindberg S., Bullock R., Ebinghaus R., Engstrom D., Feng X., Fitzgerald W., Pirrone N., Prestbo E., Seigneur C., 2007. A Synthesis of Progress and Uncertainties in Attributing the Sources of Mercury in Deposition. *Ambio*, Vol. 36, No. 1, pp.19-32.
- Lindberg, S. and Stratton, W., 1998. Atmospheric mercury speciation: Concentrations and behavior of reactive gaseous mercury in ambient air. *Environmental Science & Technology* 32(1), 49-57.
- Lindberg, S., Dong, W. and Meyers, T., 2002. Transpiration of gaseous elemental mercury through vegetation in a subtropical wetland in Florida. *Atmospheric Environment* 36(33), 5207-5219.
- Lu, J.Y., Schroeder, W.H., 2004. Annual time-series of total filterable atmospheric mercury concentrations in the Arctic. *Tellus* 56B, 213–222.



- Mayasa, 2001. Documento informativo para la Evaluación Mundial del Mercurio. Minas de Almadén y Arrayanes.
<http://www.chem.unep.ch/MERCURY/2001-gov-sub/sub78govatt2.pdf>.
- Mason R., 2008. Mercury Emissions from Natural Sources and their Importance in the Global Mercury Cycle. In: Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Measurements, models and policy implications (Pirrone N. and Mason R. Eds.), UNEP, 2008.
- Mercury and the Environment:
<http://www.ec.gc.ca/MERCURY/EH/EN/eh-b.cfm?SELECT=EH>: (Consultado em Novembro de 2009).
- Meteorological Synthesizing Centre – East.
<http://www.msceast.org/countries/Portugal/index.html#hmemis>: (Consultado em Novembro de 2009).
- Mo, X., Liu, S., Lin, Z. and Zhao, W., 2004. Simulating temporal and spatial variation of evapotranspiration over the Lushi basin. *Journal of Hydrology* 285(1-4), 125-142.
- Monteith, J. and Unsworth, M., 1990: Principles of Environmental Physics. 2nd Ed., E. Arnold, London.
- Munthe J., 1992. The aqueous oxidation of elemental mercury by ozone. *Atmospheric Environment* 26A, 1461-1468.
- Munthe, J., Wangberg, I., Iverfeldt, A., Lindqvist, O., Stromberg, D., Sommar, J., Gardfeldt, K., Petersen, G., Ebinghaus, R., Prestbo, E., Larjava, K. and Siemens, V., 2003. Distribution of atmospheric mercury species in Northern Europe: final results from the MOE project. *Atmospheric Environment* 37, S9-S20.
- Munthe, J., Xiao, Z. and Lindqvist, O., 1991. The Aqueous Reduction of Divalent Mercury by Sulfite. *Water Air and Soil Pollution* 56, 621-630.
- Nriagu, J. O., 1979. The Biogeochemistry of Mercury in the Environment. Elsevier/North Holland. Biomedical Press: New York.



- O'Driscoll, N.J., Lean, D.R.S., Loseto, L., Carignan, R., and Siciliano, S.D., 2004. The effect of DOC on the photo-production of dissolved gaseous mercury (DGM) in freshwater lakes: Examining the potential impacts of forestry. *Environmental Science and Technology* 38, 2664-2672.
- O'Driscoll, N.J., Poissant, L., Canário, L., Ridal, J., Lean, D.R.S., 2007. Continuous Analysis of Dissolved Gaseous Mercury and Mercury Volatilization in the Upper St. Lawrence River: Exploring Temporal Relationships and UV Attenuation. *Environmental Science & Technology* 41, 5342-5348.
- O'Driscoll, N.J., Siliciano, S.D., Lean, D.R.S., 2003b. Continuous analysis of dissolved gaseous mercury in freshwater lakes. *The Science of the Total Environment* 304, 285–294.
- O'Driscoll, N., Beauchamp, S., Siciliano, S., Rencz, A. and Lean, D., 2003a: Continuous analysis of dissolved gaseous mercury (DGM) and mercury flux in two freshwater lakes in Kejimikujik Park, Nova Scotia: Evaluating mercury flux models with quantitative data. *Environmental Science & Technology* 37(10) 2226-2235.
- OSPAR Commission. Hazardous Substances Series: Mercury losses from the chlor-alkali industry in 2007 including assesement of 2006 and 2007 data. OSPAR Commission, 2009.
- Pacyna E.G., Pacyna J.M., Fudala J., Strzelecka-Jastrzab E., Hlawiczka S., Panasiuk D., 2006a. Mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe in 2000 and their scenarios until 2020. *Science of the Total Environment* 370, 147-156.
- Pacyna E.G., Pacyna J.M., Pirrone N., 2001. European emissions of atmospheric mercury from anthropogenic sources in 1995. *Atmospheric Environment* 35 (17), 2987-2996.
- Pacyna J.M., Pacyna E.G., Steenhuisen F., Wilson S., 2003. Mapping 1995 global anthropogenic emissions of mercury. *Atmospheric Environment* 37 (S1), S109-S117.
- Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Steenhuisen F., Wilson S., 2006b. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmospheric Environment* 40, 4048-4063.



- Painho, M. e Caetano, M. - Cartografia de ocupação do solo: Portugal continental, 1985-2000: CORINE Land Cover 2000. Amadora : Instituto do Ambiente, 2005.
- Park, J.S., Oh, S., Shin, M.Y., Kim, M.K., Yi, S.M., Zoh, K.D., 2008. Seasonal variation in dissolved gaseous mercury and total mercury concentrations in Juam Reservoir, Korea. *Environmental Pollution* 154, 12-20.
- Pato, P., Válega, M., Pereira, E., Vale, C., & Duarte, A., 2008. Inputs from a mercury-contaminated Lagoon: Impact on the nearshore waters of the Atlantic Ocean. *Journal of Coastal Research* 24(2B), 28–38.
- Pehkonen, S.O., Lin, C.-J., 1998. Aqueous photochemistry of divalent mercury with organic acids. *Journal of AWMA* 48, 144-150.
- Pereira, M. E., Abreu, S. N., Coelho, J. P., Lopes, C. B., Pardal, M. A., Vale, C., *et al.*, 2006. Seasonal fluctuations of tissue mercury contents in the European shore crab *Carcinus maenas* from low and high contamination areas (Ria de Aveiro, Portugal). *Marine Pollution Bulletin* 52, 1450–1457.
- Pereira, M.E., Lillebo, A.I., Pato, P., Válega, M., Coelho, J.P., Lopes, C.B., Rodrigues, S., Cachada, A., Otero, M., Pardal, M.A., Duarte A.C., 2009. Mercury pollution in Ria de Aveiro (Portugal): a review of the system assessment. *Environ Monit Assess* 155, 39–49.
- Pio, C.A., Viana, A.S., Matos, M.F.B., Barrosa, M.L., 1987. Inventário Nacional de emissões atmosféricas no concelho de Estarreja. Comissão de Gestão do Ar de Estarreja.
- Pio, C.A., Costa, M.J., Borrego, C.A., 1986. “Atmospheric Mercury in an Industrialized Region”. *Chemicals in the Environment* ed. by J. N. Lester R. Perry and R.M. Sterruff pp. 123-128.
- Pirrone N., Costa P., Pacyna J.M., Ferrara R., 2001. Mercury Emissions to the Atmosphere from Natural and Anthropogenic Sources in the Mediterranean region. *Atmospheric Environment* 35, 2997-3006.



- Pirrone N., Hedgecock I.M., 2005. Climate Change and the Mercury Biogeochemical Cycle. In: Climate Change and the European Water Dimension: A Report to the European Water Directors 2005. EU Report No.21553, Eisenreich et al. (Eds.), European Commission- Joint Research Centre, Ispra, Italy, Chapter VI-C, 190-196.
- Pirrone N., Keeler G.J., Nriagu J.O., 1996. Regional Differences in Worldwide Emissions of Mercury to the Atmosphere. *Atmospheric Environment* 30, 2981-2987.
- Pirrone, N., Cinnirella, S., Feng, X., Finkelman, R., Friedli, H., Leaner, J., Mason, R., Mukherjee, A., Stracher, G., Street, D., Telmer, K., 2008. Global Mercury Emissions to the Atmosphere from Natural and Anthropogenic Sources. Chapter 1. In: Interim Report of the UNEP Global Partnership on Atmospheric Mercury Transport and Fate Research. (Pirrone, N. and Mason, R. Eds) UNEP, 2008.
- Pleijel, K. and Munthe, J., 1995. Modeling the Atmospheric Mercury Cycle Chemistry in Fog Droplets. *Atmospheric Environment* 29(12), 1441-1457.
- Poissant, L., Dommergue, A., Ferrari, C.P., 2002. Mercury as a Global Pollutant. European Research Course on Atmospheres (ERCA) – Volume 5.
- Poissant, L., Pilote, M., Beauvais, C., Constant, P. and Zhang, H., 2005. A year of continuous measurements of three atmospheric mercury species (GEM, RGM and Hg-p) in southern Quebec, Canada. *Atmospheric Environment* 39(7), 1275-1287.
- Ramalhosa, E., 2002. Mercúrio na Ria de Aveiro: associações, reactividade e especiação; Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química Analítica, Universidade de Aveiro.
- Ramalhosa, E., Segade, S. R., Pereira, E., Vale, C., & Duarte, A., 2006. Mercury cycling between the water column and surface sediments in a contaminated area. *Water Research* 40, 2893–2900.
- Reis, A.T., Rodrigues, S.M., Araújo, C., Coelho, E.P., Duarte, A.C., 2009. Mercury contamination in the vicinity of a chlor-alkali plant and potential risks to local population. *Science of the Total Environment* 407, 2689-2700.



- Revis, N. W., T. R. Osborne, G. Holdsworth, and C. Hadden., 1990. Mercury in Soil: A Method for Assessing Acceptable Limits. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 19, 221-226.
- Rodrigues, S., Pereira, E.M., Sarabando, L., Lopes, L., Cachada, A., Duarte, A., 2006a. Spatial distribution of total Hg in urban soils from an Atlantic coastal city (Aveiro, Portugal). *Science of the Total Environment* 368, 40-46.
- Rodrigues, S., Pereira, M.S., Duarte, A.C., Ajmone-Marsan, F., Davison, C.M., et al., 2006b. Mercury in urban soils: a comparison of local spatial variability in six European cities. *Science of Total Environment* 368, 926-36.
- Ryaboshapko A., Ilyin I., Bullock R., Ebinghaus R., Lohman K., Munthe J., Petersen G., Segneur C., Wangberg I., 2001. Inter comparison study of numerical models for long-range atmospheric transport of mercury. Stage I: Comparison of chemical modules for mercury transformations in a cloud/fog environment. EMEP/MSC-E Technical report 2/2001, Meteorological Synthesizing Centre – East, Moscow, Russia.
- Ryaboshapko, A., Bullock Jr., O.R., Christensen, J., Cohen, M., Dastoor, A., Ilyin, I., Petersen, G., Pacyna, J., 2007. Intercomparison study of atmospheric mercury models: 2. Modelling results vs. long-term observations and comparison of country deposition budgets. *Science of the Total Environment* 377, 319–333.
- Schroeder, W. and Munthe, J., 1998. Atmospheric mercury -An overview. *Atmospheric Environment* 32(5), 809-822.
- Schroeder, W., Yarwood, G. and Niki, H., 1991. Transformation Processes Involving Mercury Species in the Atmosphere -Results from A Literature Survey. *Water Air and Soil Pollution* 56, 653-666.
- Schuster, E., 1991. The Behavior of Mercury in the Soil with special emphasis on Complexation and Adsorption processes- A Review of the Literature. *Water, Air and Soil Pollution.* 56, 667-680.



- Seigneur C., Wrobel J. and Constantinou E., 1994. A chemical kinetic mechanism for atmospheric inorganic mercury. *Environmental Science and Technology* 28(9), 1589-1597.
- Seigneur, C., Lohman, K., Vijayaraghavan, K. and Shia, R., 2003. Contributions of global and regional sources to mercury deposition in New York State. *Environmental Pollution* 123(3), 365-373.
- Shetty, K.S., Lin, C.J., Streets, D.G., Jang, C., 2008. Model estimate of mercury emission from natural sources in East Asia. *Atmospheric Environment* 42, 8674-8685.
- Siliciano, S.D., O'Driscoll, N.J., Lean, D.R.S., 2002. Microbial Reduction and Oxidation of Mercury in Freshwater Lakes. *Environmental Science and Technology* 36 (14), 3064-3068.
- Sistema Nacional de Informação dos Recursos Hídricos: <http://snirh.pt/> (Consultado em Julho de 2009).
- Smith, M and Martell, A., 1976. In: (3rd ed.), *Critical Stability Constants Vol. 4*, Plenum, New York.
- Sommar, J., Gardfeldt, K., Strömberg, D., Feng, X., 2001. A kinetic study of the as-phase reaction between the hydroxyl radical and atomic mercury. *Atmospheric Environment* 35,3049-3054.
- Sommar, J., Hallquist, M., Ljungstrong, E., Lindqvist, O., 1997. On the gas phase reactions between volatile biogenic species and the nitrate radical. *Journal of Atmospheric Chemistry* 27, 233–247.
- Strode, S., Jaeglé, L., Jaffe, D., Swartzendruber, P., Selin, N., Holmes, C., Yantosca, R., 2008. Trans-Pacific transport of mercury. *Journal of Geophysical Research* 113, D15305.
- Stoichev, T., Amouroux, D., Wasserman, J.C., Point, D., De Diogo, A., Bareille, G., Donard, O.F.X., 2004. Dynamics of mercury species in surface sediments of a macrotidal estuarine-coastal system (Adour River, Bay of Biscay). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 59, 511-521.



- Stordal *et al.*, 1996. In: Ramalhosa, E.C.D., 2002. Mercúrio na Ria de Aveiro: Associações, Reactividade e Especiação. Tese de Doutoramento. Universidade de Aveiro, Departamento de Química, 332p.
- Storelli, M., Ceci, E. and Marcotrigiano, G., 1998. Comparison of total mercury, methylmercury, and selenium in muscle tissues and in the liver of *Stenella coeruleoalba* (Meyen) and *Caretta caretta* (Linnaeus). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 61(4), 541-547.
- Tavares, C., 1995. Contaminação por Hg do Solo e Plantas dos Campos Marginais do Esteiro de Estarreja. Dissertação submetida para satisfação parcial dos requisitos do programa de Mestrado em Ciências das Zonas Costeiras, Universidade de Aveiro.
- Telmer K., Vega M., 2008. Knowledge Gaps in Mercury Pollution from Gold Mining. In: *Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Measurements, models and policy implications* (Pirrone N. and Mason R. Eds.), UNEP, 2008.
- Thibodeaux, J. L., 1996. *Environmental chemodynamics: Movement of chemicals in air, water and soil*, (Eds) John wileys & sons, inc.: ISBN: 0-471-61295-2.
- Tokos, J.J.S., Hall, B., Calhoun, J.A. and Prestbo, E.M., 1998. Homogeneous gas-phase reaction of Hg^0 with H_2O_2 , O_3 , CH_3I , and $(\text{CH}_3)_2\text{S}$: implications for atmospheric Hg cycle. *Atmospheric Environment* 32, 823–827.
- U.S. EPA 1997: Environmental Protection Agency. Mercury study report to congress, Volume III: Fate and Transport of Mercury in the Environment. EPA-452/R-97-005.
- Ullrich S, Ilyushchenko M, Kamberov I, Tanton T., 2007. Mercury contamination in the vicinity of a derelict chlor-alkali plant. Part I: sediment and water contamination of Lake Balkyldak and the River Irtysh. *Science of Total Environment* 381, 1–16.
- UNEP Chemicals Branch, 2008. *The Global Atmospheric Mercury Assessment: Sources, Emissions and Transport*. UNEP-Chemicals, Geneva.
- Usero, J., Morillo, J., and Gracia, I., 2005. Heavy metals concentrations in molluscs from the Atlantic coast of southern Spain. *Chemosphere* 59, 1175–1181.



- USGS, 2004. Minerals Yearbook. U.S. Geological Survey. Available at: minerals.usgs.gov/minerals/pubs/myb.html.
- Válega, M., Abreu, S., Pato, P., Rocha, L., Gomes, R., Pereira, M.E., Duarte, A.C., 2006. Determination of Organic Mercury in Biota, Plants and Contaminated Sediments using a Thermal Atomic Absorption Spectrometry Technique. *Water, Air, and Soil Pollution* 174, 223–234.
- Válega, M., Lillebo, A. I., Pereira, M. E., Corns, W. T., Stockwell, P. B., Duarte, A. C., *et al.*, 2008. Assessment of methylmercury production in a temperate salt marsh (Ria de Aveiro Lagoon, Portugal). *Baseline. Marine Pollution Bulletin* 56, 136–162.
- Verseghy, D., Mcfarlane, N., Lazare, M., 1993. Class -A Canadian Land-Surface Scheme for GCMs. 2. Vegetation Model and Coupled Runs. *International Journal of Climatology* 13(4), 347-370.
- Wang, D., He, L., Shi, X., Wei, S., Feng, X., 2006. Release flux of mercury from different environmental surfaces in Chongqing, China”. *Chemosphere* 64, 1845-1854.
- Wen, D., 2006. Modelling of Atmospheric Mercury Emission, Transport, Transformation and Deposition in North America. A thesis presented to the University of Waterloo in fulfilment of the thesis requirement for the degree of Doctor of Philosophy in Chemistry, 2.
- Wiener, J., Krabbenhoft, D., Heinz, G. & Scheuhammer, A., 2003. Ecotoxicology of mercury, in: D. Hoffman, B. Rattner, G. Burton Jr. e J. Cairns Jr. [eds], *Handbook of Ecotoxicology*, Lewis Publishers, London, 409-463.
- Working Group on mercury, 2001. *Ambient Air Pollution by mercury (Hg)*. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities.
- World Health Organization 2007. *Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution*. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.



- Xiao, Z., Munthe, J. and Lindqvist, O., 1991. Sampling and Determination of Gaseous and Particulate Mercury in the Atmosphere Using Gold-Coated Denuders. *Water Air and Soil Pollution* 56, 141-151.
- Xu, X.H., Yang, X.S., Miller, D.R., Helble, J.J., Carley, R.J., 1999. Formulation of bi-directional atmosphere–surface exchanges of elemental mercury. *Atmospheric Environment* 33, 4345–4355.
- Zehner R.E., Gustin M.S., 2002. Estimation of Mercury Vapor Flux from Natural Substrate in Nevada. *Environmental Science & Technology* 36, 4039-4045.
- Zhang, H. and Lindberg, S., 1999. Processes influencing the emission of mercury from soils: A conceptual model. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 104(D17), 21,889-21,896.
- Zhang, H. and Lindberg, S., 2001: Sunlight and iron(III)-induced photochemical production of dissolved gaseous mercury in freshwater. *Environmental Science and Technology* 35(5), 928-935.
- Zhang, H., Lindberg, S.E., 2002. Trends in dissolved gaseous mercury in the Tahquamenon River watershed and nearshore water of Whitefish Bay in the Michigan Upper Peninsula. *Water Air Soil Pollution* 133, 379-389.
- Zhang-wei, W., Zuo.shai, C., Ning, D., Xiao-shan, Z., 2006. Gaseous elemental mercury concentration in atmosphere at urban and remote sites in China. *Journal of Environmental Sciences* 19, 176-180.